

1556

ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK

HERAUSGEGEBEN UNTER MITWIRKUNG
DER
DEUTSCHEN PHYSIKALISCHEN GESELLSCHAFT
VON
H. GEIGER

108. BAND. 7. UND 8. HEFT

MIT 49 TEXTFIGUREN

(ABGESCHLOSSEN AM 12. MÄRZ 1938)



VERLAG VON JULIUS SPRINGER, BERLIN

1938

Die

Zeitschrift für Physik

erscheint zwanglos in einzelnen Heften; 12 Hefte bilden einen Band.

Die Zeitschrift für Physik ist durch jede Buchhandlung zu beziehen. Die Mitglieder der Deutschen Physikalischen Gesellschaft erhalten die Zeitschrift für Physik zu einem mit dem Vorstände der Gesellschaft vereinbarten Vorzugspreis geliefert.

Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Kalenderjahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Hieraus ergibt sich, daß grundsätzlich nur Arbeiten angenommen werden können, die vorher weder im Inland noch im Ausland veröffentlicht worden sind. Auch verpflichtet sich der Autor, die Arbeit nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen.

Manuskriptsendungen sind an die **Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22 24**, zu richten.

Die Autoren erhalten eine **Fahnenkorrektur**. Eine 2. (Umbruch-) Korrektur wird nur auf ausdrücklichen Wunsch übersandt, weil dadurch in der Regel das Erscheinen der Arbeit erheblich verzögert wird.

Autorkorrekturen, d. h. nachträgliche **Textänderungen**, werden, soweit sie 10% der Satz-kosten übersteigen, den Verfassern in Rechnung gestellt.

Die Mitarbeiter erhalten von ihren Arbeiten 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der 1. Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zur Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Verlagsbuchhandlung Julius Springer, Berlin W 9, Linkstraße 22 24.

Aufnahmebedingungen.

Nur solche Arbeiten können in die Zeitschrift für Physik aufgenommen werden, die den folgenden

Richtlinien

genügen:

1. Die Arbeit muß dem Gebiete der experimentellen oder theoretischen Physik angehören. Auch Arbeiten aus Nachbargebieten können aufgenommen werden. Ausgeschlossen sind jedoch Arbeiten mit rein mathematischem, astronomischem, mineralogischem oder chemischem Inhalt.

2. Die Einleitung der Arbeit soll den Leser in knappen Sätzen in die Vorgeschichte des Problems einführen. Je stärker ein Problem im Vordergrund des Interesses steht, desto kürzer kann die Einleitung gehalten werden.

3. Das Ziel der Arbeit muß schon in der Einleitung klar ausgesprochen werden. Es soll dabei auch ersichtlich sein, inwieweit die Erreichung des gesteckten Zieles einen im Rahmen der heutigen Physik wertvollen wissenschaftlichen Fortschritt bedeutet.

4. Die Beschreibung von Versuchsapparaten soll sich keinesfalls in technische Einzelheiten verlieren. Nur apparative Neuheiten von grundsätzlicher Bedeutung sind von Interesse. Die bildliche Wiedergabe von Apparaten soll durch schematische Zeichnung, nicht durch Photographie erfolgen.

5. Es ist fast immer ausreichend, von den Meßreihen ein typisches Beispiel herauszugreifen. An diesem Beispiel soll aber ersichtlich bzw. kontrollierbar sein, wie die Auswertung erfolgt ist, wie die Rechnungen durchgeführt wurden, welche Korrekturen angebracht sind usw.

6. Die Meßergebnisse sind *entweder* in Tabellen *oder* in Kurven wiederzugeben. Nur in Ausnahmefällen kann es gerechtfertigt sein, dasselbe Zahlenmaterial sowohl in Tabellen wie in Kurvenform zu veröffentlichen.

7. Die Lesbarkeit einer Arbeit gewinnt sehr, wenn die Figuren und Tabellen durch gut durchdachte Beschriftung an sich schon verständlich sind. Jedenfalls sollen alle Figuren und Tabellen mit Unterschriften bzw. Überschriften versehen sein.

8. In theoretischen Arbeiten sollen die mathematischen Ausführungen gerade so ausführlich veröffentlicht werden, daß der Leser die vom Verfasser überwundenen Schwierigkeiten nicht nochmals von neuem überwinden muß. Elementare Rechnungen dürfen nur ganz kurz angedeutet werden. In Zweifelsfällen empfiehlt es sich, Zwischenrechnungen als Anhang in kleinem Druck zu bringen.

9. Die Diskussion der Ergebnisse und die sonstigen allgemeinen Erörterungen sollen in ihrer Ausführlichkeit dem Umfang der in der Arbeit gewonnenen neuen Erkenntnisse entsprechen. Eine kurze Meßreihe berechtigt noch nicht dazu, einen großen Fragenkomplex lehrbuchartig aufzurollen.

10. Jede Arbeit muß in sich abgeschlossen sein. Arbeiten, welche allein auf einen Versuchsvorschlag oder nur auf eine Verbesserung von Meßverfahren oder Meßinstrumenten abzielen, können in der Regel nicht aufgenommen werden.

11. Dissertationen oder Habilitationsschriften können nicht in voller Breite aufgenommen werden. Nur solche Auszüge werden veröffentlicht, die den vorliegenden Richtlinien entsprechen. Die Auszüge sind in einer Fußnote als gekürzte Dissertation usw. zu kennzeichnen.

12. Am Kopf jeder Arbeit soll eine Inhaltsangabe in Kleindruck stehen. In diese Inhaltsangabe sollen vor allem die Punkte aufgenommen werden, welche der Verfasser als seine neuen Ergebnisse und damit als den durch seine Arbeit erzielten wissenschaftlichen Fortschritt ansieht.

Der Herausgeber: H. Geiger.

Herstellung und Eigenschaften weitwinkliger optischer Interferenzerscheinungen.

Von **P. Selényi** in Budapest.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

Es werden genaue Vorschriften angegeben, wie die vom Verfasser im Jahre 1911 beschriebenen weitwinkligen Interferenzerscheinungen herzustellen sind und es werden einige diesbezügliche neue Beobachtungen mitgeteilt. In Übereinstimmung mit den damaligen Ergebnissen wird bewiesen, daß die elementare Lichtemission in Kugelwellen sich fortpflanzt, deren sämtliche Teile kohärent sind und darüber hinaus wird gezeigt, daß diese Wellen auch bezüglich der Intensitätsverteilung die Merkmale einer Dipolstrahlung besitzen.

1. Vor mehr als 25 Jahren habe ich eine neuartige Interferenzerscheinung beschrieben, bei welcher Strahlen, die aus einer Lichtquelle unter sehr großem (bis über 90°) Winkelabstand voneinander austreten, zur Interferenz gebracht wurden, wodurch die Kohärenz so weit auseinandergehender Strahlen bewiesen wurde¹⁾.

Neuerlich haben nun diese Interferenzerscheinungen wieder eine gewisse Aktualität gewonnen durch die Untersuchungen von Kossel und seinen Mitarbeitern über die Röntgeninterferenzerscheinungen, welche entstehen, falls man ein Einkristall zur Röntgenemission anregt²⁾. Der hierbei gefundene „Hell-Dunkeleffekt“ (manche schwarze Interferenzkurven werden durch eine anschließende helle Linie begleitet) wurde von Kossel als das Röntgenanalogon der obigen Interferenzerscheinung gedeutet.

Dieser Umstand veranlaßte mich, diese Versuche wieder aufzunehmen. Eine genauere Untersuchung dieser Erscheinungen wurde von mir auch schon damals als wünschenswert bezeichnet³⁾. Es sei gleich vorausgeschickt, daß die Erscheinungen tatsächlich verwickelter sind, wie damals beschrieben; es ist mir aber nicht nur gelungen, die in Rede stehende Interferenzerscheinung in reinsten Form, frei von jedem störenden Umstand und vollständig wiederholbar herzustellen, sondern es konnten die damaligen Beobachtungen in einem wesentlichen Punkte noch ergänzt werden⁴⁾.

¹⁾ Ann. d. Phys. (4) **35**, 444, 1911. — ²⁾ Vgl. die zusammenfassende Darstellung von W. Kossel, *Ergebn. exakt. Naturwiss.* **16**, 295, 1937. —

³⁾ Vgl. auch die eingehendere Darstellung in den *Math. u. Naturwiss. Ber. aus Ungarn* **27**, 76, 1912. — ⁴⁾ Vor einigen Jahren teilte mir Herr Prof. R. A. Wood brieflich mit, daß es ihm nicht gelungen sei, diese Interferenzen zu beobachten. Ich habe damals den Versuch nur flüchtig wiederholt, beschrieb auch einige der zu beobachtenden Komplikationen, mußte aber von einer genaueren Untersuchung aus Zeitmangel Abstand nehmen.

2. Die von mir seinerzeit benutzte, überaus einfache optische Anordnung zeigt die Fig. 1. Die Hypotenusenfläche des rechtwinkligen Glasprismas *Pr* war mit einem dünnen Glimmerblättchen *Gl* bedeckt; dazwischen befand sich eine Fluoresceinlösung in einer gegenüber der Lichtwellenlänge kleinen Schichtdicke. Wurde diese durch einen starken Lichtkegel *L—L* (Kohlelichtbogen, Kondensor, Irisdiafragma, Küvette mit wärmestrahlab absorbierender Flüssigkeit, schwaches Mikroskopobjektiv) zur Fluoreszenz

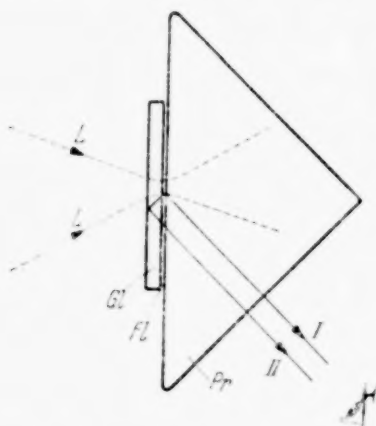


Fig. 1. Optische Anordnung zur Herstellung der weitwinkligen Interferenzen.

erregt, so konnte man die Interferenzstreifen der beiden Strahlen I und II, und zwar die von niedrigster Ordnung mit freiem Auge, die von höherer Ordnung mit einem Handspektroskop beobachten. Es wurde dabei so vorgegangen, daß man die Prismenfläche mit einem Tropfen Fluoresceinlösung benetzte und mit einem dünnen Glimmerblättchen bedeckte. Die kapillaren Kräfte treiben die Flüssigkeit langsam aus und nach einiger Zeit findet man Stellen, wo die Schichtdicke kleiner als die Lichtwellenlänge geworden ist. (Über die Erkennung dieses Zustandes siehe weiter unten.) Die hierbei sich abspielenden optischen Vorgänge sollen nun etwas eingehender beschrieben werden¹⁾.

Beleuchtet man eine Stelle am Präparat, wo die Schichtdicke der Lösung ein Vielfaches der Wellenlänge beträgt und beobachtet es mit ganz nahe gebrachtem, auf Unendlich akkomodiertem Auge, so sieht man das kreisförmige Gesichtsfeld durch eine krumme Linie in zwei scharf getrennte Hälften geteilt: Die eine Hälfte ist mit dem blendend grünlichgelben Lichte der Fluoreszenz erfüllt, die andere Hälfte ist dunkel. Es ist klar, daß die krumme Linie nichts anderes ist, als die Grenzkurve der Total-

¹⁾ Gebrauchte wurden wässrige Fluoresceinlösungen in einer Konzentration von 1 bis 2⁰/₁₀₀. Das pulverförmige Fluorescein wird durch Wasser nicht leicht benetzt; man schüttelt es deshalb zuerst mit einigen Kubikzentimeter Alkohol durch, gießt die entsprechende Menge Wasser zu und gibt tropfenweise soviel Natronlauge hinzu, bis das Fluorescein gelöst wird. — Da die Herstellung von solchen dünnen Glimmerblättchen, an welchen die niedrigsten Interferenzstreifen mit freiem Auge sichtbar sind, ziemlich mühsam ist, wurden die nachfolgenden Beobachtungen an dickeren Blättchen spektroskopisch angestellt. Die Dicke der Glimmerblättchen bestimmt man am bequemsten ebenfalls spektroskopisch. Blättchen, welche im zurückgeworfenen Lichte nicht mehr als 10 bis 20 Müllersche Streifen zeigen, sind zu diesen Versuchen sehr geeignet. Die Beobachtungen wurden mit dem vorzüglichen Handspektroskop von F. Schmidt & Haensch mit allseitig verstellbarem Gestell ausgeführt.

reflexion (d. h. die des rasanten Einfalles) an der Grenzfläche Wasser—Prisma. Nach geometrisch-optischen Gesetzen kann nämlich in das Prisma kein Lichtstrahl eintreten, welcher mit der Flächennormale einen größeren Winkel als der Grenzwinkel, d. i. etwa 62° in unserem Falle, einschließt. Nach genauerer Beobachtung bemerkt man aber, daß auch die dunkle Hälfte des Gesichtsfeldes mit schwachem, mehr grünlichem Fluoreszenzlicht erfüllt ist. Dieses Licht rührt von solchen Fluoreszenzzentren her, welche ganz nahe der Grenzfläche liegen (Größenordnung des Abstandes gleich oder kleiner als die Lichtwellenlänge) und deshalb auch in das geometrisch-optisch verbotene Winkelbereich Licht senden können, wie ich dies seinerzeit zeigen konnte¹⁾.

Wird die Schichtdicke infolge Aussickern und Verdunstung der Flüssigkeit allmählich kleiner, aber nicht wesentlich kleiner als die Lichtwellenlänge, so wird die Helligkeit diesseits des Grenzwinkels (d. h. in dem regelmäßig gebrochenen Lichte) auch kleiner, die Grenzkurve wird verschwommen und das „verbotene“ Licht wird durch das „regelmäßige“ nicht mehr überstrahlt. Richtet man das Spektroskop auf eine solche Stelle des Präparats, so beobachtet man darin Interferenzstreifen mit den folgenden Merkmalen:

a) Die Helligkeit der Streifen zeigt keinen sinusförmigen Verlauf, vielmehr sind auf einem schwachen Hintergrund ganz steile Maxima zu beobachten, welche fast die Schärfe von Spektrallinien aufweisen.

b) Das Streifensystem ist verdoppelt und das Licht der beiden Systeme ist aufeinander senkrecht polarisiert.

c) Die Streifen sind ausschließlich in dem verbotenen Winkelbereich zu beobachten²⁾.

¹⁾ C. R. **157**, 1408, 1913. Es scheint wenig bekannt zu sein, daß diese Erscheinung seinerzeit und fast gleichzeitig auch von L. Mandelstam erkannt wurde (Phys. ZS. **15**, 220, 1914). — ²⁾ Die gleichen Erscheinungen sind zu beobachten, falls man als Lichtquelle die Lichtzerstreuung an ultramikroskopischen Teilchen (schwacher Schwefelüberzug) benutzt. Beleuchtet man das Präparat durch die Kathetenfläche, und zwar unter einem größeren Einfallswinkel als der der totalen Reflexion, so beobachtet man im Spektroskop in dem zerstreuten Lichte ein prächtiges helles Streifensystem, welches einem Linienspektrum weitgehend ähnlich aussieht. Eine photographische Aufnahme dieser Streifen im homogenen Lichte enthält bereits meine unter ³⁾, S. 401 zitierte Arbeit, S. 107. — Vollständigkeitshalber sei hier erwähnt, daß die Interferenzfähigkeit der von einem ultramikroskopischen lichtzerstreuenden Teilchen nach sehr verschiedenen Richtungen ausgesandten Strahlen wohl als erste Cotton und Mouton (Les ultramicroscopes et les objets ultramicroscopiques, Paris 1906, p. 60) nachgewiesen haben, indem sie bei der Beobachtung eines solchen Teilchens das Mikroskopobjektiv mit der Ausnahme zweier schmaler Spalten abdeckten. Sie konnten dann in dem zerstreuten Lichte die von den beiden Spalten herführenden Beugungsstreifen beobachten.

Aus all diesen Beobachtungen folgt, daß diese Interferenzstreifen nicht oder nicht allein durch das Zusammenwirken der Strahlen I und II zustande kommen, sondern daß hierbei der Strahl II' , sowie die mehrfach zurückgeworfenen Strahlen II'' , II''' usw. wesentlich mitwirken (siehe Fig. 2). Eine Wasserschicht von der gesagten Dicke verhält sich nämlich in dem Winkelbereich der Totalreflexion, d. h. in dem verbotenen Winkelbereich, ähnlich wie eine halbdurchsichtig verspiegelte Fläche. Die Streifen sind also im wesentlichen Lummersche Streifen des Fluoreszenzlichtes.

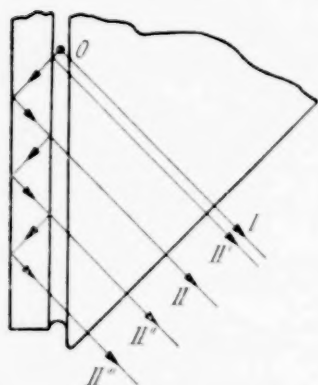


Fig. 2. Die Wirkung mehrfach reflektierter Strahlen.

Aus dieser Annahme kann man die oben aufgezählten Eigenschaften zwanglos erklären. Das Zusammenwirken mehrfach reflektierter Strahlen erzeugt die scharfen Maxima; die Verdopplung rührt — ebenso wie bei den Lummerschen Streifen — von der Phasendifferenz her, welche bei der Totalreflexion zwischen der in der Einfallsebene und senkrecht dazu schwingenden Komponente entsteht, und daß die Streifen auf das verbotene Gebiet beschränkt sind, hat folgende Ursache: Diesseits des Grenzwinkels (Wasser—Glimmer) hört die mehrfache Reflexion auf und

es bleibt nur der Strahl I und der mit diesem bis zum Grenzwinkel des Glimmers gegen Luft (rund 39°) gleichstarke Strahl II übrig. Diese würden ein Streifensystem von sinusförmigem Helligkeitsverlauf, d. h. eben die erwarteten Interferenzen erzeugen; eine Dicke der Fluoreszeinschicht von weniger als $\lambda/4$ genügt aber, um durch Überlagerung von Maximis und Minimis die Streifen vollständig zu verwischen.

Es ist somit einerseits klar, daß man diesen Beobachtungen keine zwingende Beweiskraft bezüglich der Interferenzfähigkeit weit auseinandergehender Strahlen zuschreiben kann (es ist kaum möglich, einwandfrei zu entscheiden, ob der nach vorne gerichtete Strahl I an der Interferenz teilnimmt), andererseits bieten diese Interferenzen doch ein gewisses Interesse, weil sie geometrisch-optisch nicht zu erklären sind. Man darf nämlich nicht, wie wir es taten, in der nächsten Nähe eines Lichtzentrums mit dem Begriff der Lichtstrahlen operieren; es hat keinen Sinn, z. B. anzugeben, welche Richtung die in das Prisma eintretenden Strahlen *innerhalb* der fluoreszierenden Schicht hatten und man darf auch nicht von einer regelmäßigen Brechung und Reflexion an einer solch dünnen Schicht sprechen. Es ist dies wieder ein typischer Fall — ebenso wie das Eindringen des Lichtes jenseits des Grenzkegels oder die Kosselschen Röntgeninterferenzen

aus Gitterquellen —, der sich bequem nur mit Hilfe des optischen Reziprozitätsgesetzes behandeln läßt.

Dies trifft nur solange zu, bis die Schichtdicke nicht wesentlich kleiner als die Lichtwellenlänge geworden ist. In diesem Falle ist — gleiches Brechungsvermögen für Glimmer und Prisma vorausgesetzt — das ganze Präparat als optisch homogen zu betrachten; es bleiben nur die Strahlen I und II übrig, die Interferenzstreifen müssen einen sinusförmigen Helligkeitsverlauf aufweisen und dürfen erst dort aufhören, wo der Strahl II nicht mehr total reflektiert wird, also bei dem Grenzwinkel des Glimmers gegen Luft, d. i. etwa bei 39° .

Meine Beobachtungen haben diese Folgerungen auch bestätigt. Sucht man Stellen auf dem Präparat aus, wo die Flüssigkeitsschicht noch kleiner ist¹⁾ und erregt man eine solche Stelle zur Fluoreszenz, so sieht man tatsächlich Streifen von annähernd sinusförmigem Verlauf in dem oben erwähnten Winkelbereich von 62 bis 39° , welche also nichts anderes sein können, als unsere weitwinkligen Interferenzen.

Trotz dieser einwandfrei wiederholbaren Feststellung hinterlassen diese Beobachtungen doch ein gewisses, bei der prinzipiellen Bedeutung dieser Erscheinung beunruhigendes Gefühl zurück. In dem verbotenen Gebiet konnte ich nie sinusförmige Streifen beobachten, und die Einfachheit und Beweiskraft des Versuches leidet zu stark durch diese Nebenumstände²⁾.

3. Um diese Komplikationen zu vermeiden, muß man also mit fluoreszierenden Schichten arbeiten, deren Dicke feststellbar wesentlich kleiner ist als die Lichtwellenlänge und die in einem optisch weitgehend homogenem Mittel eingebettet sind. Ich versuchte also dünne fluoreszierende Gelatinehäutchen herzustellen, wie sie seinerzeit von Drude und Nernst für die Untersuchung der Fluoreszenzwirkung der stehenden Lichtwellen benutzt wurden³⁾. Es stellte sich wieder heraus, daß nach der von ihnen mitgeteilten Vorschrift ($\frac{1}{600}$ Gelatine, $\frac{1}{500}$ Fluorescein) keine fluoreszierende

¹⁾ Dies kann dadurch geschehen, daß man das Prisma von dem Mikroskopobjektiv weiter wegschiebt, so daß ein größerer Teil des Präparates beleuchtet wird und man sucht Stellen aus, welche bei dieser schwächeren Beleuchtung ganz schwarz erscheinen. Ein gutes Kriterium ist auch das fast vollständige Verschwinden der Grenzkurve zwischen erlaubtem und verbotenen Gebiet.

— ²⁾ Hierzu ist auch die Beobachtung zu rechnen, daß in dem von dem Glimmer nach der Luftseite zurückgeworfenen Lichte ziemlich kräftige Müllersche Streifen zu beobachten sind. Ich kann mich nicht erinnern, diese Komplikationen seinerzeit beobachtet zu haben. Allerdings waren damals die Brechungsvermögen von Glimmer und Prisma sorgfältig zueinander angepaßt, während die jetzigen Beobachtungen an einem gewöhnlichen Crown-Glasprisma ($n_D = 1,51$) angestellt wurden. — ³⁾ Ann. d. Phys. **45**, 460, 1892.

Schicht herzustellen ist, es gelingt aber, gut brauchbare Schichten herzustellen aus einer 1%igen Gelatinelösung, der man $0,1 \frac{0}{100}$ Fluorescein zugegeben hat. Benetzt man ein Glimmerblättchen mit dieser Lösung und läßt sie in vertikaler Stellung eintrocknen, so zeigt die obere Hälfte der eingetrockneten Schicht die Graufarbe der Newtonschen Farben erster Ordnung, hat also eine Dicke von $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ Wellenlänge¹⁾.

Klebt man eine solche Schicht mit Hilfe eines Tropfens Nitrobenzol ($n_D = 1,573$) an das Glasprisma, so ist sie in ein gleichmäßiges Medium eingebettet und es sind daran einwandfreie Beobachtungen anzustellen²⁾. Wird eine Stelle zur Fluoreszenz erregt, welche eine genügend kleine Dicke ($d \ll \lambda$) besitzt, so beobachtet man im Spektroskop in dem *ganzen* in Betracht kommenden Winkelbereich (wo nämlich der Strahl II total reflektiert wird) ziemlich kontrastreiche Streifen von rein sinusförmigem Helligkeitsverlauf; beobachtet man am selben Präparat Stellen von größerer Dicke, so ist dort keine Spur von Interferenzstreifen zu sehen. Diese Beobachtung ist als zwingender Beweis anzusehen dafür, daß wir hier ausschließlich mit den weitwinkligen Interferenzen, d. h. mit der Interferenz der Strahlen I und II zu tun haben.

Unbefriedigend blieb zunächst noch die Beobachtung, daß, obwohl die Streifen bei zunehmendem Emersionswinkel kontrastreicher werden (der Einfluß der endlichen Schichtdicke wird kleiner), niemals vollständige Minima zu beobachten waren. Die Erklärung hierfür ergibt sich leicht, falls man im polarisierten Lichte und bei einem Emersionswinkel von ungefähr 45° die Streifen beobachtet. Stellt man den Analysator so ein, daß nur der vertikale, zur Beobachtungsebene senkrechte (elektrische) Lichtvektor durchgelassen wird, so beobachtet man sehr kontrastreiche

¹⁾ Bei einer Zimmertemperatur von etwa 15°C ist diese Gelatinelösung schon nicht mehr flüssig; man muß sie also schwach aufwärmen. Man beachte, daß während des Eintrocknens die Fluoreszenzfähigkeit der Lösung sich ganz beträchtlich vermindert, so daß sie beim zerstreuten Tageslicht kaum mehr zu beobachten ist! Es empfiehlt sich, das Blättchen — nachdem die obere Hälfte der Schicht schon eingetrocknet ist — waagerecht zu stellen und so eintrocknen zu lassen, wobei man den größten Teil der überflüssigen Lösung mit Fließpapier entfernt. So erhält man Schichten mit von oben nach unten zunehmender Dicke, welche am untersten Teil mehrere Newtonsche Ringe zeigen, also eine Dicke von mehr als die Lichtwellenlänge besitzen. — ²⁾ Der Glimmer hat ein etwas größeres Brechungsvermögen, nämlich 1,56 bis 1,60. Selbst dieser kleine Unterschied der Brechungsexponenten genügt, um in dem nach der Luftseite zurückgeworfenen Lichte ganz schwache Müllersche Streifen beobachten zu können. Sie stören weiter nicht; durch Verwendung einer Mischung von Nitrobenzol und Jodbenzol ($n_D = 1,627$) konnte die Gleichmäßigkeit des optischen Präparates noch weiter getrieben werden.

streifen mit fast schwarzen Minimis; wird nur die waagerechte Komponente durchgelassen, so verschwinden die Streifen praktisch vollständig.

Diese Beobachtung steht wieder in reziproker Beziehung mit dem bekannten Befund von Wiener, wonach sich rechtwinklig kreuzende, in der Einfallsebene schwingende Wellenzüge zu keiner Interferenz Anlaß geben. Die genauere Erörterung dieser Beobachtung führt aber zu einer merkwürdigen Feststellung, die hier noch angeführt werden soll. Wir ersetzen das elementare Lichtzentrum durch drei phasenunabhängige Hertz'sche Dipole, wovon der erste senkrecht zur Beobachtungsebene (d. h. zur Papierebene), die beiden anderen in dieser Ebene schwingen (siehe Fig. 3). Die erste, auf der Zeichnung nicht dargestellte Komponente sendet nach den beiden Richtungen I und II gleich starkes Licht aus und erzeugt somit ein Streifensystem mit vollständigen Minimis. Die beiden anderen erzeugen aber überhaupt keine Interferenz, weil die Komponente (1) in der Richtung I und die Komponente (2) in der Richtung II kein Licht ausstrahlt¹⁾. Dies ist es aber, was die Beobachtung zeigt. Hiermit ist also nicht nur bewiesen, daß die elementare Lichtemission in Kugelwellen sich fortpflanzt, deren sämtliche Teile kohärent sind, sondern auch gezeigt, daß diese Wellen auch bezüglich der Intensitätsverteilung die Merkmale einer Dipolstrahlung besitzen.

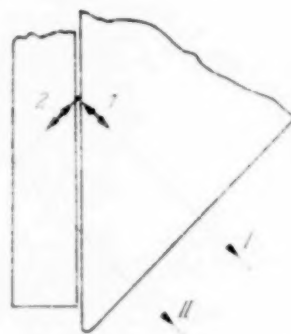


Fig. 3. Zur Erklärung der Beobachtung in polarisiertem Licht.

Ujpest bei Budapest, Tungsram Forschungslaboratorium, 30. Nov. 1937.

¹⁾ Eine analoge Beobachtung in ultramikroskopisch zerstreutem Lichte habe ich schon seinerzeit in meiner unter ³⁾, S. 401 zitierten ausführlicheren Arbeit, S. 110 mitgeteilt.

Die magnetischen Momente von

$^{151}_{63}\text{Eu}$, $^{153}_{63}\text{Eu}$, $^{185}_{75}\text{Re}$, $^{187}_{75}\text{Re}$, $^{79}_{35}\text{Br}$, $^{81}_{35}\text{Br}$.

Von Th. Schmidt*) in Greifswald.

(Eingegangen am 23. Dezember 1937.)

Aus teils eigenen, teils von Schüler und Korsching sowie Tolansky herührenden Messungen werden folgende magnetischen Kernmomente mit Hilfe der Formeln von Goudsmit und Fermi-Segrè berechnet:

$$\begin{array}{l} ^{151}_{63}\text{Eu}: \mu = 3,4 \quad ^{185}_{75}\text{Re}: \mu = 3,3 \quad ^{79}_{35}\text{Br}: \mu = 2,6 \\ ^{153}_{63}\text{Eu}: \mu = 1,5 \quad ^{187}_{75}\text{Re}: \mu = 3,3 \quad ^{81}_{35}\text{Br}: \mu = 2,6 \\ \quad \quad \quad ^{35}_{17}\text{Cl}: \mu < 0,3 \quad ^{127}_{53}\text{I}: \mu \sim 3 \end{array}$$

Am Schluß der Arbeit sind in einer Tabelle alle bisher bestimmten Kernmomente zusammengestellt.

Europium.

H. Schüler und der Verfasser haben vor einiger Zeit die Hyperfeinstrukturen des Europiumspektrums untersucht¹⁾. Dabei wurde festgestellt, daß die mechanischen Momente beider Isotope gleich $\frac{5}{2}h$ sind. Außerdem wurden Abweichungen von der Landéschen Intervallregel gefunden, aus denen das Vorhandensein von elektrischen Kernquadrupolmomenten geschlossen werden konnte.

Die Spektrallinien des Europiums sind nur zum Teil eingeordnet: für Eu I haben Russell und King eine Reihe von Termen angegeben²⁾, für Eu II ist Albertson die Einordnung eines Teiles des Spektrums gelungen³⁾. Die bisher ausgemessenen Hyperfeinstrukturen gehören, soweit die Terme überhaupt bekannt sind, dem Eu I an. Auf den früher aufgenommenen Platten befinden sich jedoch auch eine Reihe eingeordneter Eu II-Linien, die zur Bestimmung des magnetischen Moments geeignet sind; und zwar kommen vor allem die folgenden in Frage:

$$\begin{array}{l} \lambda 4435: 4 f^7 6 s^2 S_3 - 4 f^7 6 p^9 P_4, \\ \lambda 4205: 4 f^7 6 s^2 S_4 - 4 f^7 6 p^9 P_3, \\ \lambda 4129: 4 f^7 6 s^2 S_4 - 4 f^7 6 p^9 P_4. \end{array}$$

In allen dreien spaltet der untere Term, der ein *s*-Elektron enthält, weiter auf als der obere. Ihre Struktur hat das gleiche Aussehen wie die der früher

*) Stipendiat der Mochizuki-Stiftung der Kaiser Wilhelm-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften.

¹⁾ H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **94**, 457, 1935. — ²⁾ H. N. Russel u. A. S. King, Phys. Rev. **46**, 1023, 1934. — ³⁾ W. Albertson, ebenda **45**, 499, 1934.

ausgemessenen Eu I-Linien¹⁾, nur ist sie nicht so gut aufgelöst. Die Gesamtaufspaltung ist also gleich der Aufspaltung des Isotops 151, das ein mehr als doppelt so großes magnetisches Moment hat wie 153. Die Aufspaltung von 153 läßt sich infolge der geringeren Auflösung nicht gut messen. Da jedoch das Verhältnis der magnetischen Momente beider Isotope von den früheren Messungen beim Eu I her genau bekannt ist, braucht nur das magnetische Moment von 151 bestimmt zu werden.

Die Messungen der Gesamtaufspaltungen der Linien ergeben folgende Werte:

$$\lambda 4435: \Delta r = -1130,$$

$$\lambda 4205: \Delta r = 1350,$$

$$\lambda 4129: \Delta r = 1020,$$

ausgedrückt in Einheiten 10^{-3} cm^{-1} , die wir durchgehend verwenden. Ein positives Vorzeichen bedeutet, daß die stärkste Komponente nach Rot liegt, ein negatives, daß sie nach Violett liegt. Die Aufspaltungen von $\lambda 4205$ und $\lambda 4129$ sind, obwohl beide Linien vom selben unteren Term ausgehen, nicht gleich. Das bedeutet, daß auch die Aufspaltung der oberen Terme, wenngleich diese statt des s -Elektrons ein p -Elektron enthalten, merklich ist, und nicht vernachlässigt werden kann. Da die Werte der Drehimpulse, sowohl des Elektronengebäudes wie des Kerns, hoch sind, ist die Differenz der Gesamtaufspaltungen von $\lambda 4435$ und $\lambda 4129$, die denselben oberen Term haben, sehr nahe gleich der Differenz der Term aufspaltungen der beiden unteren Terme²⁾. Wenn die Term aufspaltungen mit δ bezeichnet werden, ergibt sich:

$$\delta(^9S_4) - \delta(^7S_3) = 2150.$$

In ähnlicher Weise folgt aus $\lambda 4205$ und $\lambda 4129$:

$$\delta(^9P_4) - \delta(^9P_3) = 330.$$

Aus diesen Werten müssen nun die Kopplungskonstanten der einzelnen Elektronen berechnet werden. Dabei machen wir die (bei den P -Termen vermutlich nicht mehr ganz zutreffende) Annahme, daß sich die sieben f -Elektronen zu $^8S_{7/2}$ zusammenschließen. Die Eigenfunktionen der beiden Terme lassen sich dann schreiben:

$$^9S_4: \psi_4 = s_{1/2}^{1/2} \cdot S_{7/2}^{7/2},$$

$$^7S_3: \psi_3 = \sqrt{\frac{1}{8}} s_{1/2}^{1/2} \cdot S_{7/2}^{5/2} - \sqrt{\frac{7}{8}} s_{1/2}^{-1/2} S_{7/2}^{7/2},$$

¹⁾ Vgl. Fig. 1 (l. c.). — ²⁾ Vgl. hierzu die Überlegungen von F. Paschen über unaufgelöste Gruppen von Spektrallinien. Sitzungsber. d. Preuß. Akad. d. Wiss. 1936, S. 402.

wo s bzw. S die Eigenfunktion des s -Elektrons bzw. des $^8S_{7/2}$ -Komplexes ist. Die unteren Indizes geben den Drehimpuls, die oberen die magnetische Quantenzahl an. Unter Benutzung der Matrixelemente für die Aufspaltungsfaktoren¹⁾ findet man nach kurzer Rechnung für die Gesamtaufspaltung des 9S_4 -Terms:

$$\delta(^9S_4) = \frac{45}{16} a(s) + \frac{315}{16} \sigma,$$

dabei ist $a(s)$ der Aufspaltungsfaktor des $6s$ -Elektrons und σ der Aufspaltungsfaktor des $^8S_{7/2}$ -Komplexes. Für den 7S_3 -Term erhält man analog:

$$\delta(^7S_3) = -\frac{35}{16} a(s) + \frac{315}{16} \sigma,$$

und für die Differenz der beiden Termnaufspaltungen:

$$\delta(^9S_4) - \delta(^7S_3) = 5 a(s).$$

Aus dem oben angegebenen Wert für diese Differenz folgt:

$$a(s) = 430.$$

Nach Goudsmit²⁾ und Fermi und Segrè³⁾ ist das magnetische Kernmoment:

$$\mu = \frac{a(s) \cdot i \cdot n^{*3} \cdot 0,1185}{Z Z_0^2 \cdot F_1''},$$

hier ist i das mechanische Kernmoment, n^* die effektive Hauptquantenzahl des betreffenden Terms, Z die Kernladung, Z_0 die Ionisationsstufe des Terms und F_1'' die relativistische Korrektur. Mit $i = 5/2$, $n^{*3} = 10,4$ (Albertson, l. c.), $Z = 63$, $Z_0 = 2$, $F_1'' = 1,56$ kommt

$$\mu = 3,4 \text{ Kernmagnetonen.}$$

Wir gehen nun zu den beiden P -Termen über. Da die relativistischen Korrekturen berücksichtigt werden sollen, können wir zur Gewinnung der Beziehung zwischen Gesamtaufspaltung und Einzelelektronenaufspaltungsfaktoren nicht von der üblichen Schreibweise der Eigenfunktionen für den Russell-Saunders-Fall ausgehen, sondern müssen sie als lineare Kombinationen von jj -Eigenfunktionen schreiben. Auf diese Weise ergibt sich z. B. für die Eigenfunktion von $4f^7 6p^9 P_3$:

$$\psi_3^3 = \frac{1}{2\sqrt{30}} \left[\sqrt{21} \cdot p_{3/2}^3 \cdot S_{7/2}^{3/2} - (7 p_{3/2}^{1/2} + 5 \sqrt{2} p_{1/2}^{1/2}) S_{7/2}^{7/2} \right].$$

¹⁾ G. Breit u. L. A. Wills, Phys. Rev. **44**, 470, 1933. — ²⁾ S. Goudsmit, ebenda **44**, 636, 1933. — ³⁾ E. Fermi u. E. Segrè, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933.

Hier steht $S_{7/2}$ für die Eigenfunktionen der zu $^8S_{7/2}$ zusammengefaßten sieben f -Elektronen und der Index rechts oben gibt die magnetische Quantenzahl an. Weiter ist $p_{3/2}$ bzw. $p_{1/2}$ die Eigenfunktion eines $p_{3/2}$ - bzw. $p_{1/2}$ -Elektrons. Unter Benützung der von Breit und Wills¹⁾ angegebenen Matrixelemente für die Einzelelektronenaufspaltungsfaktoren findet man daraus:

$$\delta(^9P_3) = \frac{35}{384} (-a' - 18a'' + 44a''') + \frac{1225}{64} \sigma.$$

Für den 9P_1 -Term ergibt sich in analoger Weise:

$$\delta(^9P_1) = \frac{3}{64} (56a' + 25a'' + 140a''') + \frac{1197}{64} \sigma.$$

Dabei sind a' , a'' , a''' die üblichen Aufspaltungsfaktoren des p -Elektrons, σ der des $^8S_{7/2}$ -Komplexes.

Man sieht nun, daß bei der Bildung der Differenz das sicher nicht allzu große σ zwar nicht exakt, aber doch so weitgehend herausfällt, daß sein Beitrag zur Differenz vernachlässigt werden kann. Unter Benützung der theoretischen Verhältnisse

$$\frac{a''}{a'} = 5 \frac{F_1''}{F_1'} \quad \text{und} \quad \frac{a'''}{a'} = -\frac{5}{16} \frac{G_1}{F_1'},$$

wo $F_1'' (= 1,47)$ und $F_1' = G_1 (= 1,09)$ die relativistischen Korrekturen sind, erhält man:

$$\delta(^9P_1) - \delta(^9P_3) = 21 a'.$$

Mit Hilfe des gemessenen Wertes der Differenz ergibt sich:

$$a' = 15.$$

Es sei noch darauf hingewiesen, daß wir den Einfluß des Quadrupolmoments auf die Gesamtaufspaltung nicht berücksichtigt haben. Es läßt sich jedoch überlegen, daß er bei der geringen zu erwartenden Genauigkeit vernachlässigt werden kann.

Nun ist^{2) 3)}:

$$\mu = \frac{a' \cdot i n^{*3} 1,78}{Z_i Z_0^2 F_1'}.$$

Mit $i = 5/2$, $n^{*3} = 16,2$ (Albertson, l. c.), $Z_i = 60$, $Z_0 = 2$ und $F_1' = 1,09$ kommt

$$\mu = 4,1 \text{ Kernmagnetonen.}$$

¹⁾ G. Breit und L. A. Wills, Phys. Rev. **44**, 470, 1933. — ²⁾ S. Goudsmit, ebenda **44**, 636, 1933. — ³⁾ E. Fermi und E. Segrè, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933.

Infolge der Kleinheit von a' und der verschiedenen Vernachlässigungen kann dieser Wert keine große Genauigkeit beanspruchen.

Einen brauchbaren Wert für μ kann man noch aus Eu I gewinnen. In der früheren Arbeit¹⁾ waren folgende Term aufspaltungen ermittelt worden:

$$4 f^7 6 s 6 p^{10} P_{9/2}: \quad \delta = 868,$$

$$4 f^7 6 s 6 p^{10} P_{7/2}: \quad \delta = 658,$$

$$4 f^7 6 s 6 p^8 P_{9/2}: \quad \delta = 564.$$

Aus ihnen läßt sich abschätzen, daß der Aufspaltungsfaktor des 6 s -Elektrons, von dem der größte Teil der Aufspaltung herrührt, etwa gleich 300 sein muß. Wenn man zur Berechnung von n^* für das s -Elektron den Grundterm des Spektrums $4 f^7 6 s^2 {}^{10}S_{9/2}$ benutzt, erhält man für μ einen Wert von etwas über drei Kernmagnetonen.

Als wahrscheinlichster Wert sei

$$\underline{{}_{63}^{151}\text{Eu}: \quad \mu = 3,4 \text{ Kernmagnetonen}}$$

angegeben. Für das Isotop 153 gilt dann, da nach den früheren Messungen das Verhältnis der magnetischen Momente gleich 2,21 ist:

$$\underline{{}_{63}^{153}\text{Eu}: \quad \mu = 1,5 \text{ Kernmagnetonen.}}$$

Rhenium.

Untersuchungen der Hyperfeinstruktur des Re-Spektrums sind von verschiedenen Autoren ausgeführt worden²⁾. Die mechanischen Momente beider Isotope, ${}_{75}^{185}\text{Re}$ und ${}_{75}^{187}\text{Re}$, sind gleich $5/2$. Aus den Messungen von Schüler und Korsching folgt, daß das Verhältnis ihrer magnetischen Momente gleich 0,989 ist. Sie geben folgende magnetische Aufspaltungsfaktoren für das Isotop 187 an:

$$5 d^5 6 s 6 p^8 P_{7/2}: \quad A = 113,5,$$

$$5 d^5 6 s 6 p^8 P_{5/2}: \quad A = 110,0.$$

Da der Grundterm $5 d^5 6 s^2 {}^6S_{5/2}$ nicht meßbar aufspaltet, vernachlässigen wir den Beitrag der 5 d -Elektronen zum Aufspaltungsfaktor A . Weiter

¹⁾ H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **94**, 457, 1935. — ²⁾ W. F. Meggers, Phys. Rev. **37**, 219, 1931; W. Gremmer u. R. Ritschl, ZS. f. Instrkde. **51**, 170, 1931; W. F. Meggers, A. S. King u. R. F. Bacher, Phys. Rev. **38**, 1258, 1931; P. Zeeman, J. H. Gisolf u. T. L. de Bruin, Nature **128**, 637, 1931; L. A. Sommer u. P. Karlson, Naturwissensch. **19**, 1021, 1931; H. Schüler u. H. Korsching, ZS. f. Phys. **105**, 168, 1937.

nehmen wir Russell-Saunders-Kopplung an, und müssen, um die relativistischen Korrekturen berücksichtigen zu können, die Eigenfunktionen wieder als lineare Kombinationen von jj -Eigenfunktionen schreiben. Nach Einsetzen der Matrixelemente erhält man durch einige Rechnung, die ganz analog zu der bei Europium angeführten verläuft:

$$^8P_{7/2}: A = \frac{1}{441} (59 a(s) + 244 a'),$$

$$^8P_{5/2}: A = \frac{1}{147} (27 a(s) - 125 a').$$

$a(s)$ ist der Aufspaltungsfaktor des 6 s -Elektrons, a' der des 6 $p_{3/2}$ -Elektrons.

Die gemessenen Aufspaltungsfaktoren führen zu

$$a(s) = 729 \quad \text{und} \quad a' = 28.$$

Die Formeln von Goudsmit und Fermi-Segré ergeben aus $a(s)$ den Wert

$$\mu = 3,3 \text{ Kernmagnetonen.}$$

Aus a' kommt $\mu = 6$; a' ist sehr viel kleiner als $a(s)$, daher ist es nicht verwunderlich, daß der Wert so ungenau ist. Immerhin zeigt er, daß die oben benutzte Annahme von Russell-Saunders-Kopplung einigermaßen gerechtfertigt ist.

Die magnetischen Momente beider Isotope unterscheiden sich nur um 1% und sind daher innerhalb der Genauigkeit unserer Bestimmung gleich:

$$\underline{^{185, 187}_{75}\text{Re}: \mu = 3,3 \text{ Kernmagnetonen.}}$$

Brom.

Messungen der Hyperfeinstruktur von Brom sind von Tolansky ausgeführt worden¹⁾. Beide Isotope haben das mechanische Moment $3/2$ und ihre magnetischen Momente können nicht sehr verschieden sein. Zur Bestimmung von μ sind die Terme $^4P_{3/2}$, $^4P_{5/2}$, $^2P_{3/2}$ der Konfiguration $4p^4 5s$ am geeignetsten. Für ihre Gesamtaufspaltungen gibt Tolansky folgende Werte an:

$$^4P_{5/2}: \delta = 495,$$

$$^4P_{3/2}: \delta = 252,$$

$$^2P_{3/2}: \delta = 210.$$

Die Konfiguration $p^4 s$ läßt sich, da an der abgeschlossenen Schale p^6 zwei Elektronen fehlen, wie $p^2 s$ behandeln. Für diese haben bereits Breit

¹⁾ S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **136**, 585, 1932.

und Wills¹⁾ die Aufspaltungsfaktoren als Funktion der Kopplungskonstanten angegeben.

Zur Vereinfachung wollen wir annehmen, daß nur die Terme 4P und 2P miteinander vermischt sind, was eine einigermaßen brauchbare Näherung sein wird, da die übrigen Terme der Konfiguration (2D und 2S) von den P -Termen weiter weg liegen, als deren gegenseitige Entfernung beträgt. Die Berechnung des Kopplungszustandes führt nun auf höchstens quadratische Gleichungen. Die Säkulargleichungen sind²⁾:

$$\begin{aligned}
 j = \frac{5}{2}: \quad & B + \alpha - E = 0, \\
 j = \frac{3}{2}: \quad & \begin{vmatrix} B - \frac{2}{3}\alpha - E & -\frac{\sqrt{5}}{3}\alpha \\ -\frac{\sqrt{5}}{3}\alpha & C + \frac{2}{3}\alpha - E \end{vmatrix} = 0, \\
 j = \frac{1}{2}: \quad & \begin{vmatrix} B - \frac{5}{3}\alpha - E & -\frac{\sqrt{2}}{3}\alpha \\ -\frac{\sqrt{2}}{3}\alpha & C - \frac{4}{3}\alpha - E \end{vmatrix} = 0.
 \end{aligned}$$

Hierbei ist α gleich der halben Spin-Bahnwechselwirkungsenergie der p -Elektronen, B und C sind elektrostatische Energien, E die Termenergie.

Mit den Werten

$$\alpha = -1450, \quad B = 1450, \quad C = 3580$$

erhält man für die Energien (ausgedrückt in cm^{-1}) der P -Terme, wenn diejenige von $^4P_{5/2}$ gleich Null gesetzt wird:

	Berechnet	Gemessen
$^4P_{5/2}$	0	0
$^4P'_{3/2}$	1433	1471
$^4P'_{1/2}$	3620	3447
$^2P'_{3/2}$	3597	3747
$^2P'_{1/2}$	5760	5533

Die Striche an den Termsymbolen sollen andeuten, daß wir es hier nicht mit Russell-Saunders-Kopplung zu tun haben. Die Terme $^4P'_{1/2}$ und $^2P'_{1/2}$

¹⁾ G. Breit und L. A. Wills, Phys. Rev. **44**, 470, 1933. — ²⁾ Vgl. E. U. Condon u. G. H. Shortley, Theory of Atomic Spectra, Cambridge 1935.

haben nach den Messungen von Tolansky ziemlich geringe Aufspaltungen. Bei der dadurch bedingten geringeren Meßgenauigkeit werden wir sie nicht zur Bestimmung von μ heranziehen.

Mit Hilfe der gefundenen Werte von z , B und C lassen sich nun die gesuchten Eigenfunktionen als lineare Kombinationen von Russell-Saunders-Funktionen ausdrücken, und zwar erhält man:

$$4P'_{3/2} = 0,737 \cdot 4P_{3/2} - 0,675 \cdot 2P_{3/2},$$

$$2P'_{3/2} = 0,675 \cdot 4P_{3/2} + 0,737 \cdot 2P_{3/2},$$

wobei die Eigenfunktionen durch die zugehörigen Termsymbole bezeichnet sind. $4P_{3/2}$ ist in der betrachteten Näherung unabhängig vom Kopplungszustand. Schließlich ersetzen wir auf den rechten Seiten die Russell-Saunders-Funktionen durch lineare Kombinationen von jj -Funktionen und erhalten:

$$4P'_{3/2} = 0,257 \psi_1 - 0,182 \psi_2 + 0,949 \psi_3,$$

$$2P'_{3/2} = 0,774 \psi_1 + 0,517 \psi_2 + 0,313 \psi_3$$

mit den normierten jj -Funktionen:

$$\psi_1 = \frac{1}{\sqrt{5}} \left[2 s_{1/2}^{-1/2} (p_{3/2} p_{3/2})_2^2 - s_{1/2}^{1/2} (p_{3/2} p_{3/2})_2^1 \right],$$

$$\psi_2 = \frac{1}{\sqrt{5}} \left[2 s_{1/2}^{-1/2} (p_{3/2} p_{1/2})_2^2 - s_{1/2}^{1/2} (p_{3/2} p_{1/2})_2^1 \right],$$

$$\psi_3 = s_{1/2}^{1/2} (p_{3/2} p_{1/2})_1^1.$$

Hier stehen s und p für die betreffenden Einelektroneneigenfunktionen, die unteren Indizes geben den Drehimpuls, die oberen die zugehörige magnetische Quantenzahl an.

Einsetzen der Koeffizienten in die von Breit und Wills angegebene Aufspaltungsformel liefert die Gesamtaufspaltungsfaktoren der Terme als Funktion der Einzelelektronenaufspaltungsfaktoren $a(s)$, a' , a'' , a''' der 5 s - bzw. 4 p -Elektronen:

$$4P'_{3/2}: A = a' \cdot 0,814 - a'' \cdot 0,095 - a''' \cdot 0,099 + a(s) \cdot 0,280,$$

$$2P'_{3/2}: A = a' \cdot 1,114 + a'' \cdot 0,0295 + a''' \cdot 0,836 - a(s) \cdot 0,149.$$

Für ${}^4P_{5/2}$, das vom Kopplungszustand unabhängig ist, gilt:

$${}^4P_{5/2}: A = a' \cdot 0,930 + a(s) \cdot 0,20.$$

Wenn man nun die theoretischen Verhältnisse von a' zu a'' und a''' benutzt und gleichzeitig zu den Gesamtaufspaltungen übergeht, kommt:

$$\delta({}^4P_{5/2}) = a' \cdot 8,37 + a(s) \cdot 1,80,$$

$$\delta({}^4P'_{3/2}) = a' \cdot 1,97 + a(s) \cdot 1,68,$$

$$\delta({}^2P'_{3/2}) = a' \cdot 6,06 - a(s) \cdot 0,894.$$

Die oben angegebenen experimentellen Werte der Gesamtaufspaltungen werden am besten durch

$$a(s) = 85 \quad \text{und} \quad a' = 44$$

dargestellt. Und zwar ergibt sich:

	Berechnet	Gemessen
${}^4P_{5/2}$	531	495
${}^4P'_{3/2}$	231	252
${}^2P'_{3/2}$	192	210

Aus $a(s)$ und a' folgen mit den Formeln von Goudsmit und Fermi-Segrè folgende Werte für μ :

$$a(s) = 85: \quad \mu = 2,65,$$

$$a' = 44: \quad \mu = 2,50.$$

Hierbei ist beim p -Elektron die Dublettaufspaltung, die sich aus dem oben berechneten Kopplungsparameter α ergibt, benutzt.

Die Übereinstimmung beider Werte ist besser als man erwarten sollte und dürfte zum Teil zufällig sein.

Als wahrscheinlichster Wert sei angegeben:

$$\underline{{}^{79,81}_{35}\text{Br}: \quad \mu = 2,6 \text{ Kernmagnetonen.}}$$

Chlor und Jod.

Aus den Untersuchungen von Tolansky am Cl II folgt, daß Cl kein großes magnetisches Moment haben kann, da keine Aufspaltungen gefunden wurden. Wenn man annimmt, daß Tolansky¹⁾ eine Aufspaltung von 50

¹⁾ S. Tolansky, ZS. f. Phys. **73**, 396; **74**, 470, 1932.

Die magnetischen Momente von $^{151}_{63}\text{Eu}$, $^{153}_{63}\text{Eu}$, $^{185}_{75}\text{Re}$, $^{187}_{75}\text{Re}$, $^{79}_{35}\text{Br}$, $^{81}_{35}\text{Br}$. 417

bei dem Term $3p^3 4s^3 D_3$ noch hätte finden müssen, erhält man als obere Grenze für das magnetische Moment

$$\underline{^{35,37}_{17}\text{Cl}: \mu < 0.3 \text{ Kernmagnetonen.}}$$

Eine ungefähre Abschätzung des magnetischen Moments läßt sich noch bei Jod durchführen. Aus Messungen von Tolansky¹⁾ erhält man:

$$\underline{^{127}_{53}\text{I}: \mu \sim 3 \text{ Kernmagnetonen.}}$$

Da die Elektronenkonfigurationen und Kopplungsverhältnisse kompliziert sind, kann dieser Wert nur geringe Genauigkeit beanspruchen und es sei deshalb auch darauf verzichtet, den Gang der Rechnung hier näher auszuführen.

Zum Schluß sei eine Tabelle der bisher bestimmten magnetischen Momente angegeben. Tabelle 1 enthält die Kerne mit ungerader Protonenzahl und gerader Neutronenzahl, Tabelle 2 diejenigen mit gerader Protonen- und ungerader Neutronenzahl, Tabelle 3 diejenigen mit ungerader Protonen- und ungerader Neutronenzahl. Die Kerne der Gruppe IV, gerade Protonen- und gerade Neutronenzahl, zeigen keine Hyperfeinstrukturaufspaltung.

Kleine Unterschiede gegenüber den in dem Bericht von Bethe und Bacher²⁾ angegebenen Werten rühren meist daher, daß das Ritzkorrektionsglied nach Fermi und Segrè³⁾ berücksichtigt worden ist. Für Literaturhinweise sei auf diesen Bericht verwiesen; im allgemeinen sind nur nach ihm erschienene Arbeiten zitiert.

In den Tabellen ist i der Drehimpuls in Einheiten \hbar und μ das magnetische Moment in Kernmagnetonen. Die Buchstaben A oder B sollen ein Maß für die Genauigkeit geben. Bei den besseren, mit A bezeichneten Werten dürfte der Fehler 10% nicht überschreiten. Dabei ist angenommen, daß die Formeln von Goudsmit und Fermi-Segrè im wesentlichen richtig sind. Es sei aber betont, daß auch unter dieser Annahme die Ungenauigkeit der Werte ja nicht von der Ungenauigkeit der Experimente herrührt, sondern durch Näherungsannahmen in der Rechnung bedingt ist. Daher sind solche Fehlerabschätzungen mit Vorsicht zu gebrauchen und können nur einen ungefähren Anhaltspunkt geben.

¹⁾ S. Tolansky, Proc. Roy. Soc. London (A) **149**, 269; **152**, 663, 1935.

— ²⁾ H. A. Bethe u. R. F. Bacher, Reviews of modern physics **8**, 82, 1936. — ³⁾ E. Fermi u. E. Segrè, ZS. f. Phys. **82**, 729, 1933.

Tabelle 1.

Kern	i	a		Literatur
^1_1H	$\frac{1}{2}$	2,5	A	1) 2) 3) 4)
^7_3Li	$\frac{3}{2}$	3,3	A	5) 6)
$^{19}_9\text{F}$	$\frac{1}{2}$	~ 3		
$^{23}_{11}\text{Na}$	$\frac{3}{2}$	2,0	A	7)
$^{27}_{13}\text{Al}$	$\frac{5}{2}$	3,7	A	8)
$^{35}_{17}\text{Cl}$	$\frac{3}{2}$	$< 0,3$		
$^{37}_{17}\text{Cl}$	$\frac{5}{2}$	$< 0,3$		
$^{39}_{19}\text{K}$	$\frac{3}{2}$	0,36	A	9) 10) 11) 12)
$^{41}_{19}\text{K}$	$\frac{3}{2}$	0,20	A	
$^{45}_{21}\text{Sc}$	$\frac{7}{2}$	4,6	B	13)
$^{59}_{27}\text{Co}$	$\frac{7}{2}$	2—3		14) 15)
$^{63}_{29}\text{Cu}$	$\frac{3}{2}$	2,5	A	16)
$^{65}_{29}\text{Cu}$	$\frac{3}{2}$	2,6	A	
$^{69}_{31}\text{Ga}$	$\frac{3}{2}$	2,0	A	
$^{71}_{31}\text{Ga}$	$\frac{3}{2}$	2,5	A	
$^{75}_{33}\text{As}$	$\frac{3}{2}$	1,5	B	17)
$^{79}_{35}\text{Br}$	$\frac{3}{2}$	2,6	B	
$^{81}_{35}\text{Br}$	$\frac{3}{2}$	2,6	B	
$^{85}_{37}\text{Rb}$	$\frac{5}{2}$	1,3	A	9) 6) 18) 28)
$^{87}_{37}\text{Rb}$	$\frac{3}{2}$	2,6	A	
$^{93}_{41}\text{Nb}$	$\frac{9}{2}$	3,7	B	
$^{107}_{47}\text{Ag}$	$\frac{1}{2}$	— 0,1	B	19)
$^{109}_{47}\text{Ag}$	$\frac{1}{2}$	— 0,2	B	
$^{115}_{49}\text{In}$	$\frac{9}{2}$	5,3	B	20)
$^{121}_{51}\text{Sb}$	$\frac{5}{2}$	3,7	B	
$^{123}_{51}\text{Sb}$	$\frac{7}{2}$	2,8	B	
$^{127}_{53}\text{I}$	$\frac{5}{2}$	~ 3		
$^{133}_{55}\text{Cs}$	$\frac{7}{2}$	2,5	A	9) 6)
$^{139}_{57}\text{La}$	$\frac{7}{2}$	2,8	B	
$^{151}_{63}\text{Eu}$	$\frac{5}{2}$	3,4	B	
$^{153}_{63}\text{Eu}$	$\frac{5}{2}$	1,5	B	
$^{175}_{71}\text{Yb}$	$\frac{7}{2}$	2,6	B	21)
$^{185}_{75}\text{Re}$	$\frac{5}{2}$	3,3	B	
$^{187}_{75}\text{Re}$	$\frac{5}{2}$	3,3	B	
$^{197}_{79}\text{Au}$	$\frac{3}{2}$	0,2	B	
$^{203}_{81}\text{Tl}$	$\frac{1}{2}$	1,45	A	20)
$^{205}_{81}\text{Tl}$	$\frac{1}{2}$	1,45	A	
$^{209}_{83}\text{Bi}$	$\frac{9}{2}$	3,6	B	

Tabelle 2.

Kern	i	a		Literatur
$^{67}_{30}\text{Zn}$	$\frac{5}{2}$	0,9	A	22)
$^{83}_{36}\text{Kr}$	$\frac{9}{2}$	— 1	B	
$^{87}_{38}\text{Sr}$	$\frac{9}{2}$	— 1,1	B	23)
$^{111}_{48}\text{Cd}$	$\frac{1}{2}$	0,65	A	
$^{113}_{48}\text{Cd}$	$\frac{1}{2}$	— 0,65	A	
$^{115}_{50}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	— 0,9	A	
$^{117}_{50}\text{Sn}$	$\frac{1}{2}$	— 0,9	A	
$^{129}_{54}\text{Xe}$	$\frac{1}{2}$	— 0,8	B	
$^{131}_{54}\text{Xe}$	$\frac{3}{2}$	0,7	B	
$^{135}_{56}\text{Ba}$	$\frac{3}{2}$	0,9	B	24)
$^{137}_{56}\text{Ba}$	$\frac{3}{2}$	0,9	B	
$^{195}_{78}\text{Pt}$	$\frac{1}{2}$	0,6	B	25) 26) 27)
$^{199}_{80}\text{Hg}$	$\frac{1}{2}$	0,5	B	
$^{201}_{80}\text{Hg}$	$\frac{3}{2}$	— 0,6	B	
$^{207}_{82}\text{Pb}$	$\frac{1}{2}$	0,6	B	

Literatur zu den Tabellen 1 und 2.

- 1) J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi u. J. R. Zacharias, Phys. Rev. **50**, 472, 1936. — 2) I. Estermann, O. C. Simpson u. O. Stern, ebenda **52**, 535, 1937. — 3) B. G. Lasarew u. L. W. Schubnikoff, Sow. Phys. **11**, 445, 1937. — 4) L. A. Young, Phys. Rev. **52**, 138, 1937. — 5) J. H. Bartlett, J. J. Gibbons u. R. E. Watson, ebenda **50**, 315, 1936. — 6) S. Millman u. J. R. Zacharias, ebenda **51**, 1049, 1937. — 7) K. Meissner u. K. Luft, Ann. d. Phys. (V) **28**, 667, 1937. — 8) Nach neuen Messungen von M. Heyden sowie R. Ritschl. Für die Mitteilung der Werte bin ich Frl. Dr. Heyden sehr zu Dank verpflichtet. — 9) Tabelle bei S. Millman u. M. Fox, Phys. Rev. **50**, 220, 1936. [Wie mir Herr Millman freundlicherweise bestätigte, sind die dort angegebenen Werte infolge eines Versehens etwas zu groß. — 10) H. C. Torrey, ebenda **51**, 501, 1937. — 11) D. A. Jackson u. H. Kuhn, Nature **140**, 276, 1937. — 12) K. Meissner u. K. Luft, ZS. f. Phys. **106**, 362, 1937. — 13) H. Kopfermann u. H. Wittke, ebenda **105**, 16, 1937. — 14) K. R. Moore, Phys. Rev. **46**, 470, 1934. — 15) E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **102**, 229, 1936. — 16) H. Schüler u. Th. Schmidt, ebenda **100**, 113, 1936. — 17) H. Schüler u. M. Markert, ebenda **102**, 703, 1936. — 18) H. Kopfermann u. H. Krüger, ebenda **103**, 485, 1936. — 19) D. A. Jackson u. H. Kuhn, Proc. Roy. Soc. London (A) **158**, 372, 1937. — 20) H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **104**, 468, 1937. — 21) H. Gollnow, ebenda **103**, 443, 1936. — 22) J. M. Lyshede u. E. Rasmussen, ZS. f. Phys. **104**, 434, 1937. — 23) M. Heyden u. H. Kopfermann, Vortrag auf der Deutschen Physikertagung September 1937; ZS. f. techn. Phys. **18**, 534, 1937; ZS. f. Phys. im Erscheinen. — 24) A. Benson u. R. A. Sawyer, Phys. Rev. **49**, 867, 1936. — 25) B. Jaecckel, ZS. f. Phys. **100**, 513, 1936. — 26) S. Tolansky u. E. Lee, Proc. Roy. Soc. London (A) **158**, 110, 1937. — 27) Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **101**, 486, 1936. — 28) A. V. Hollenberg, Phys. Rev. **52**, 139, 1937.

Tabelle 3.

Kern	i	μ		Literatur
^3_1H	1	0,85	B	¹⁾
^6_3Li	1	0,85	B	²⁾ ³⁾
$^{14}_7\text{N}$	1	$\leq 0,2$		

Literatur zu Tabelle 3.

¹⁾ J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi u. J. R. Zacharias, Phys. Rev. **50**, 472, 1936. ²⁾ H. Schüler u. Th. Schmidt, ZS. f. Phys. **99**, 285, 1936.

³⁾ J. H. Manley u. S. Millman, Phys. Rev. **51**, 19, 1937.

Der I. G.-Farbenindustrie, Werk Ludwigshafen-Oppau, bin ich für Unterstützung dankbar.

Greifswald, Physikal. Institut der Universität, den 22. Dezember 1937.

Die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien, gemessen mit Zählrohrkoinzidenzen *).

Von **Albert Sitkus** in Freiburg i. Br.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1937.)

Mit Zählrohrkoinzidenzen wird unter möglicher Ausschaltung von Sekundäreinflüssen die einfallende korpuskulare Ultrastrahlung in bezug auf ihre Absorbierbarkeit durch verschiedene Materialien untersucht. Störende Einflüsse aller Intensitätsänderungen werden durch ein geeignetes Meßverfahren weitgehend ausgeschaltet. Es ergibt sich beim Vergleich von Blei, Eisen, Aluminium, Kohle und Paraffin die beste Übereinstimmung der Absorptionswerte, wenn man die Materialien entsprechend ihrer Masse aufeinander umrechnet. Eine Berechnung des Absorptionskoeffizienten für Schichtdicken zwischen 100 und 1000 g/cm² ergibt $\mu \varrho = 5,7 \cdot 10^{-4}$ g/cm² bzw. $\mu = 6,5 \cdot 10^{-3}$ /cm Pb. — Ein Vergleich mit Zählrohrmessungen anderer Autoren gibt eine befriedigende Übereinstimmung der Resultate. Dagegen zeigen sich größere Abweichungen der Ergebnisse zu den vorhandenen Ionisationskammermessungen, die nicht befriedigend geklärt werden können.

Problemstellung. Zu Beginn dieser Arbeit im Herbst 1934 lagen über die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien Messungen mit Ionisationskammern von Hoffmann¹⁾, Myssowsky und Tuwim²⁾, Schindler³⁾, Steinke und Tielsch⁴⁾ und Tielsch⁵⁾ vor. Die Ergebnisse der Arbeiten stimmten nicht überein. Die genauen Messungen eines harten Teiles der Ultrastrahlung in bezug auf seine Absorbierbarkeit durch Wasser, Kohle, Aluminium, Blei, Eisen und Quecksilber ergaben nach Tielsch, daß weder Schichten gleicher Masse noch gleichen Schalenelektronengehalts gleich stark absorbieren, sondern daß Stoffe kleinerer Ordnungszahl die Strahlung stärker schwächen als ihrer Masse oder ihrer Schalenelektronenzahl gegenüber solchen höherer Atomnummer entspricht. Bei den mit Ionisationskammern ausgeführten Vergleichen können nach neueren Ergebnissen von Maaß⁶⁾ und Clay⁷⁾ Komplikationen durch weitreichende Sekundärteilchen (2. Sekundärstrahlmaximum) eingetreten sein.

Vergleichsmessungen verschiedener Materialschichten mit Zählrohrkoinzidenzen, bei denen die Sekundäreffekte viel leichter als bei Ionisations-

*) D. 10.

¹⁾ G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927. — ²⁾ L. Myssowsky u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **59**, 273, 1928. — ³⁾ H. Schindler, ebenda **72**, 625, 1931. — ⁴⁾ E. G. Steinke u. H. Tielsch, ebenda **84**, 425, 1933. — ⁵⁾ H. Tielsch, ebenda **92**, 589, 1934. — ⁶⁾ H. Maaß, Ann. d. Phys. **27**, 507, 1936. — ⁷⁾ J. Clay, Physica **3**, 332, 1936.

kammermessungen ausgeschaltet bzw. gemessen werden können, waren bis zu diesem Zeitpunkt von Alocco¹⁾ für Kupfer und Blei für Schichten zwischen 0 und 575 g/cm² gemacht. Er fand, daß Filter gleicher Masse die Strahlung gleich stark schwächen. Dieses Resultat ist mit keiner der obigen Ionisationskammermessungen im Einklang. Zahlreiche theoretische Arbeiten über die Bremsung energiereicher Strahlung in Materie geben ebenfalls mit keinem bisherigen Meßresultat Übereinstimmung. Es schien wichtig, mit Hilfe von Zählrohrkoinzidenzen unter möglichster Ausschaltung von Sekundäreffekten den Einfluß verschiedener Materialien auf die Schwächung der primären Ultrastrahlung zu untersuchen. Es sollte deshalb ohne jede Annahme über den Vorgang der Schwächung mit Hilfe von Zählrohrkoinzidenzen festgestellt werden, welche Schichtdicken verschiedener Materialien (Blei, Eisen, Aluminium, Kohle und Paraffin) die korpuskularen Teile der Ultrastrahlung gleich stark schwächen. Untersucht wurde hauptsächlich die im engen Winkelbereich um die Vertikale einfallende Strahlung, welche bei einer Filterung mit 25 cm Blei im Meeresniveau noch vorhanden ist.

Meßapparatur. Die verwendete Zählrohrapparatur war bei den vorbereitenden Messungen eine Zweifach-, bei den Hauptmessungen zur Herabsetzung der Zahl der zufälligen Koinzidenzen eine Dreifachkoinzidenzanordnung.

Die benutzten Geiger-Müller-Zählrohre²⁾ bestanden aus 300 mm langen, innen sauber polierten Präzisionsmessingrohren; Innendurchmesser 34 mm bei einer Wandstärke von 0,75 mm. Als Zähldraht wurde blanker, nicht rostender Stahldraht von $\frac{2}{10}$ mm Durchmesser verwendet. Um die Dichtigkeit der Zählrohre über die zu den Messungen benötigte lange Zeit zu erhalten, wurden sie in Glas eingeschmolzen. Als Füllung diente getrocknete Luft von 60 mm Hg Druck. Mit einem besonderen einfachen Verstärker wurde die Charakteristik jedes Zählrohres, d. h. die Abhängigkeit der Impulszahl von der angelegten Wandspannung aufgenommen. Gleichzeitig konnten die Entladungen mit einem schnellschwingenden Einfadenelektrometer visuell beobachtet werden. Nur dann, wenn sich die Impulszahl in einem Spannungsbereich von mehr als 50 Volt nicht wesentlich änderte und auch sonst keine Anomalien der Entladung auftraten, wurde das Rohr benutzt. Die nötige Zählspannung, die von hintereinander geschalteten Pertrix-Anodenbatterien geliefert wurde, betrug etwa — 1300

¹⁾ G. Alocco, Ric. Sci. **5**, II, 1934; Nature **135**, 96, 1935. — ²⁾ H. Geiger u. W. Müller, Naturwiss. **16**, 617, 1928.

bis — 1400 Volt. Nach geringer Änderung in der ersten Zeit nach Inbetriebnahme eines Rohres, die auf Gasaustausch des verwendeten Materials beruhte, blieb die Einsatzspannung der Rohre konstant. Der Temperaturkoeffizient betrug etwa —3 Volt pro Grad Celsius Temperaturzuwachs.

Zur Auswahl der Koinzidenzen wurde ein Verstärker benutzt, der bis auf Einzelheiten im Endverstärker und in der Wahl der Widerstände mit der von Ehmert¹⁾ angegebenen Schaltung übereinstimmte²⁾. Er war durch Einbau in geerdete Blechkästen sorgfältig gegen alle Störungen geschützt. Durch tägliche Kontrollen wurde sein Arbeiten dauernd überwacht.

Die Zählung der Koinzidenzen und Einzelimpulse geschah in der Weise, daß ein im Endanodenkreis liegendes Relais einen Vorwähler³⁾ aussteuerte, der seinerseits bei jedem 12. Impuls einen Telephonzähler betätigte. Für diese Anordnung wurde nach der Methode von H. Volz⁴⁾ aus der maximal gezählten Teilchenzahl eine Trennzeit von $4,0 \cdot 10^{-2}$ sec ermittelt. Die Telephonzähler und die Vorwählerstände wurden im allgemeinen alle 60 Minuten photographisch registriert. Die Lichtkontakte gab eine Pendeluhr, die genau einreguliert war und auch dauernd nach dem Zeitzeichen von Nauen kontrolliert wurde.

Aufstellung der Apparatur. Die Apparatur mit allem Zubehör war in einem Bodenraum des I. Physikalischen Instituts zu Königsberg i. Pr. aufgestellt. Die Decke dieses Raumes bestand aus Holz. Über der Zählrohrapparatur, die auf einem Tisch frei im Raum stand (geringster Wandabstand 1,5 m), war das Dach durchbrochen und nur mit Glas abgedeckt. Die Wände des Raumes bestanden zum Teil aus verputzten Brettern, zum Teil aus schwachen Ziegelwänden. Größere Materialmassen waren nirgends in der Umgebung vorhanden. Der tägliche Temperaturgang des Raumes betrug während der ganzen Meßzeit weniger als 3° C. Der Gang mit der Außentemperatur erfolgte so langsam, daß sein Einfluß auf die Zählspannung der Zählrohre leicht bei den täglichen Kontrollen festgestellt und eliminiert werden konnte.

Gang der Messung. Sämtliche Messungen zum Vergleich verschiedener Materialien oder zur Ermittlung von Absorptionskurven wurden alter-

¹⁾ A. Ehmert, Phys. ZS. **35**, 20, 1934. — ²⁾ Die Zählrohrableitwiderstände von $2 \cdot 10^9$ Ohm wurden freundlicherweise von der Firma Siemens geliefert. Sie waren in Messingrohre mit Bernstein durchführungen eingebaut und blieben während der ganzen Dauer der Messungen innerhalb 3% konstant. —

³⁾ Vorwähler und Telephonzähler wurden ebenfalls von der Firma Siemens geliefert. — ⁴⁾ H. Volz, ZS. f. Phys. **93**, 539, 1935.

nierend gemacht, d. h. es wurde die Intensität der Strahlung bei verschiedener Panzerung (gegeben durch die Koinzidenzzahl) stets verglichen mit der Impulszahl bei einer bestimmten Anordnung. Bei den vorbereitenden Messungen war der Vergleichswert die Intensität bei 0 cm Material zwischen den Zählrohren. Bei den Hauptmessungen bezogen sich die Messungen auf die Intensität, die sich ergab, wenn 25 cm Blei zwischen den Zählrohren lagen. Ein bestimmter Panzer befand sich im allgemeinen nicht länger als 24 Stunden zwischen den Rohren. Durch diese abwechselnden Messungen wurde der Einfluß etwaiger Änderungen der gemessenen Intensität der Strahlung zurückgehend auf Barometeränderung, Tagesgang, Sternzeitgang, Jahresgang usw. und auf langsame Änderungen des Verstärkers mit seinem Zubehör weitgehend eliminiert. Alle 12 oder 24 Stunden wurden entsprechende Kontrollmessungen der Apparatur eingeschoben.

Messungen mit Zweifachkoinzidenzen. In einer längeren Meßserie wurde die Absorption der korpuskularen Strahlung durch Schichten bis zu 25 cm Dicke mit Zweifachkoinzidenzen untersucht. Der Aufbau der Apparatur hierzu ist in Fig. 1 skizziert.

Der Seitenpanzer¹⁾ um Z_1 hatte den Zweck, die Zahl der Impulse von Z_1 und damit die Zahl der zufälligen Koinzidenzen herabzusetzen. Außerdem wurden in ihn von der Seite kommende Schauer, die bei der Wechselwirkung der Ultrastrahlung mit Materie in den Wänden und der Decke des Beobachtungsraumes entstehen, absorbiert, so daß sie Z_1 nicht erreichen konnten und also keine Koinzidenzen gaben. Einfluß auf das Meßresultat können dann nur Garben gewinnen, die im frei gelassenen Winkelbereich einfallen oder die an den inneren Wänden des Panzers neu ausgelöst werden. Da diese im allgemeinen nur geringes Durchdringungsvermögen besitzen, ist anzunehmen, daß ihr Einfluß auf die Koinzidenzen mit wachsender Materialschicht zwischen den Rohren rasch abnimmt. Genauere Untersuchungen darüber wurden nicht gemacht, sondern erst bei den Hauptmessungen bei dicken Materialschichten ausgeführt.

Die Meßreihe war in mehrere Unterabteilungen gegliedert. Alle Messungen wurden, wie schon früher erwähnt, alternierend vorgenommen, derart, daß immer ungefähr massenäquivalente Schichten unter sich und mit dem Nullwert verglichen wurden. Die Zeitdauer für jeden Meßpunkt betrug je nach der Impulshäufigkeit 600 bis 3000 Minuten. Das Ergebnis ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

¹⁾ Sämtliches Panzermaterial stand in rechteckigen Blöcken zur Verfügung.

Tabelle 1. Ergebnisse der Vergleichsmessungen verschiedener Materialien bei Schichtdicken bis zu 25 cm.

a) Filter zwischen den Zählrohren	0 cm	2 cm Blei = 22,8 g/cm ²	3 cm Eisen = 22,5 g/cm ²	
Koinzidenzen pro Min.	2,52 ± 0,05	2,08 ± 0,06	2,10 ± 0,06	
Davon system. Koinz. ¹⁾	2,32 ± 0,05	1,89 ± 0,06	1,91 ± 0,06	
b) Filter zwischen den Zählrohren	0 cm	5 cm Blei = 57,0 g/cm ²	8 cm Eisen = 60,0 g/cm ²	22 cm Aluminium = 59,4 g/cm ²
Koinzidenzen pro Min.	2,73 ± 0,03	2,07 ± 0,04	2,15 ± 0,03	2,08 ± 0,04
Davon system. Koinz.	2,53 ± 0,03	1,89 ± 0,04	1,97 ± 0,03	1,90 ± 0,04
c) Filter zwischen den Zählrohren	0 cm	10 cm Blei = 114,0 g/cm ²	15 cm Eisen = 112,5 g/cm ²	
Koinzidenzen pro Min.	2,76 ± 0,05	1,88 ± 0,05	1,92 ± 0,04	
Davon system. Koinz.	2,56 ± 0,05	1,72 ± 0,05	1,75 ± 0,04	
d) Filter zwischen den Zählrohren	0 cm	15 cm Blei = 171,0 g/cm ²	23 cm Eisen = 172,5 g/cm ²	
Koinzidenzen pro Min.	2,67 ± 0,05	1,79 ± 0,03	1,76 ± 0,04	
Davon system. Koinz.	2,47 ± 0,05	1,62 ± 0,03	1,59 ± 0,04	

Aus den Resultaten der Tabelle 1 ergibt sich in Übereinstimmung mit ähnlichen Messungen von Alocco (l. c.), daß massenäquivalente Schichten die auffallende Strahlung in diesem Energiebereich gleich stark schwächen.

Um einen Überblick über die Größe des Fehlers zu gewinnen, der bei diesen Messungen durch Schwankungen der Ultrastrahlung hervorgerufen sein kann, wurde in derselben Anordnung wie oben beschrieben in einer Meßreihe vom 22. Oktober 1935 bis 4. November 1935 die ungefilterte Strahlung gemessen. Es ergab sich hierbei trotz der großen Streuung der Einzelwerte, bedingt durch die statistische Schwankung, ein eindeutiger Gang mit dem Luftdruck. Eine Berechnung nach der Korrelationsmethode ergab einen Korrelationskoeffizienten $r = -0,564 \pm 0,066$; und hieraus berechnete sich ein Barometereffekt von $-3,5 \pm 0,4 \frac{\text{mm Hg}}{100}$ und mm Hg in Übereinstimmung mit nach den Messungen bekannt gewordenen Zählrohr-

¹⁾ Die Berechnung der zufälligen Koinzidenzen geschah nach der Formel $N = 2 \cdot \tau \cdot N_1 \cdot N_2$ (N_1, N_2 Einzelimpulszahlen der Rohre, τ Auflösungsvermögen des Verstärkers), wobei τ in der üblichen Weise durch Koinzidenzzahlmessungen bei weit auseinanderliegenden Zählrohren mit starkem Panzer zu $2,53 \cdot 10^{-4}$ sec bestimmt war. An den Einzelimpulszahlen N_1 und N_2 der einzelnen Rohre sind wegen des geringen Auflösungsvermögens des mechanischen Zählwerks die notwendigen Korrekturen angebracht.

messungen von Barnóthy und Forró¹⁾ und Stevenson und Johnson²⁾. Weitere Einflüsse der Außen- und Innentemperatur, sowie ein täglicher Gang der Strahlung mit der Sonnenzeit, wurden bei allerdings noch ziemlich kleiner Meßgenauigkeit nicht beobachtet.

Es wäre demnach möglich gewesen, wenigstens den Nullwert (Koinzidenzzahl bei ungefilterter Strahlung) auf einen bestimmten Barometerstand umzurechnen. Bei den Intensitätswerten bei Filterung der Strahlung darf man aber obigen Barometereffekt (B. E.) nicht zur Korrektur heran-

ziehen, denn es ist nicht anzunehmen, daß die Größe des B. E. unabhängig von der Filterung, d. h. der Härte der Strahlung ist. Da eindeutige Messungen über die Änderung des B. E. mit der Filterung zur Zeit nicht vorlagen, so wurde auf eine Korrektur der Intensitätswerte verzichtet. Es wurden dafür bei der Aufstellung von Tabelle 1 nur Meßserien

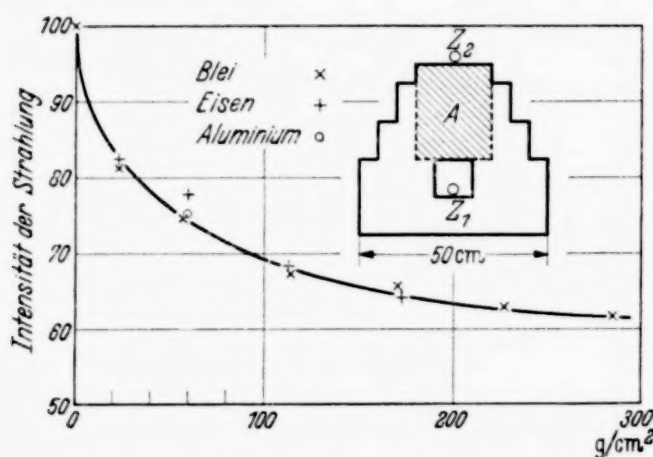


Fig. 1. Absorptionskurve der Ultrastrahlung gemessen mit Zweifachkoinzidenzen (Panzer zwischen den Zählrohren).

herangezogen, innerhalb derer sich der Barometerstand um nicht mehr als 5 mm Hg änderte. Die hierdurch bedingte Abweichung der Intensitätswerte untereinander beträgt dann höchstens 1,5%, was bei einer mittleren statistischen Schwankung von etwa 3% nicht viel ausmacht.

Die Unterschiede in den Nullwerten der einzelnen Teilsereien erklären sich dadurch, daß der mittlere Barometerstand bei den einzelnen Serien verschieden war, und daß es sich als nötig erwies, zwischen den einzelnen Meßabschnitten noch kleine Änderungen der Apparatur vorzunehmen, um ein über lange Zeit sicheres Arbeiten zu erreichen. Um die verschiedenen Werte für eine Absorptionskurve von 0 bis 25 cm Material zusammenzustellen, wurden die bei den jeweiligen Panzerstärken gemessenen systematischen Koinzidenzen in Prozenten des Nullwertes angegeben. Zu obigen Meßwerten wurden noch zwei Intensitätswerte aus einer vorher aufgenommenen Bleiabsorptionskurve bei 20 und 25 cm Blei hinzugenommen. Das Ergebnis ist in Fig. 1 dargestellt.

¹⁾ J. Barnóthy u. M. Forró, ZS. f. Phys. **100**, 742, 1936. — ²⁾ E. C. Stevenson u. Th. H. Johnson, Phys. Rev. **47**, 578, 1935.

Es ergibt sich die normale Bleiabsorptionskurve, wie sie schon von vielen Autoren aufgenommen ist. Nach einem steilen Abfall in den ersten Zentimetern [*M*-Komponente von Auger¹⁾] ein wesentlich langsamerer von Dicken von 100 g/cm² ab.

Messungen mit Dreifachkoinzidenzen. Bei den Hauptmessungen sollte der Vergleich der Absorption durch verschiedene Materialien für die harte (durchdringende) Korpuskularstrahlung durchgeführt werden. Zu diesem Zweck wurde die Aussperrung über Z_1 dauernd mit 25 cm²) Blei vollgepackt, die koinzidenzgebende Strahlung also immer mit 25 cm Blei nachgefiltert. Da bei einer so starken Filterung die Absorption durch weitere Materialschichten nur noch schwach ist, mußten Absorptionsschichten bis zu etwa 100 cm Material benutzt werden, um eine sauber meßbare Abnahme der Koinzidenzen zu erreichen. Packt man nun das absorbierende Material über die Zählrohre, so ergeben sich hier Schwierigkeiten einmal beim Absorberpacken, da man den ganzen von den Zählrohren erfaßten Winkelraum ausfüllen muß (große Panzermengen), um einwandfreie Meßergebnisse zu erzielen; zum anderen können Sekundärprozesse, die Sekundärteilchen großer Reichweite erzeugen, die Meßergebnisse fälschen. Es ist daher besser, den Panzer zwischen die Zählrohre zu packen.

Der Vergleich der Absorptionen wurde mit folgendem Apparaturaufbau durchgeführt: Z_1 lag wie bei den früheren Messungen im starken Bleiseitenpanzer. Z_2 befand sich 35 cm senkrecht über Z_1 . Zwischen den Zählrohren lagen dauernd 25 cm Blei. Seitlich von Z_2 lagen Bleiklötze von 10 cm Höhe. Z_3 war in 144 cm Höhe (109 cm über Z_2) senkrecht über Z_1 vollkommen ungepanzert auf einem Lattengestell montiert. Zwischen Z_2 und Z_3 konnten dann die verschiedenen Panzer gepackt werden, deren Einfluß auf die Schwächung der harten Korpuskularstrahlung untersucht werden sollte. Sie wurden seitlich durch zwei Bretter abgestützt. Um einwandfreie Ergebnisse zu erzielen, wurde der Bleipanzer stets verteilt gepackt. Das Verteilen geschah durch Holzgestelle, die möglichst wenig Masse hatten und die so gebaut waren, daß ihre Holzteile keine Absorptionswirkung auf die ausgeblendete Strahlung hatten.

Die Ausführung der Messung geschah in Serien von drei bis vier Wochen Länge. In zwei Abschnitten wurde die Absorption von Blei und Eisen verglichen. Ebenfalls zwei Serien wurden für die Vergleichsmessungen von Blei

¹⁾ P. Auger, L. Leprince-Ringuet u. P. Ehrenfest, Journ. de Phys. et le Rad. (7) 7, 58, 1936. — ²⁾ 25 cm Blei wurden gewählt, um etwa denselben Energiebereich wie Tielsch (l. c.) zu erfassen, um dann einwandfrei vergleichen zu können.

und Aluminium verwendet. Vergleiche von Paraffin und Blei sowie Kohle und Blei wurden in je einer Meßserie durchgeführt. Auch diese Messungen wurden, um Schwankungen der Koinzidenzzahl weitgehend auszugleichen,

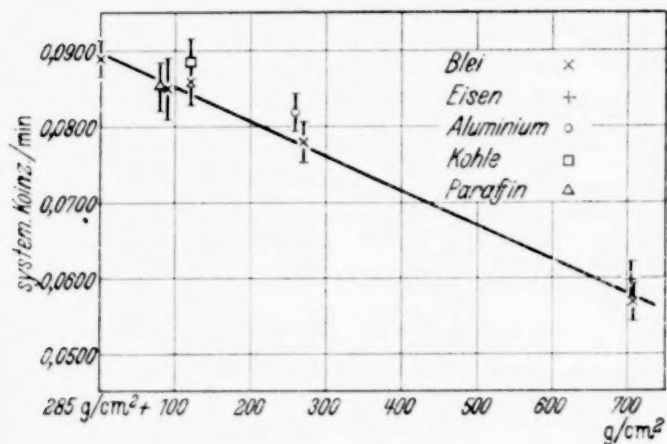


Fig. 2a.

nach dem Schalenelektronengehalt des Absorbers oder nach den von Tielsch (l. c.) angegebenen äquivalenten Schichten ergibt eine stärkere

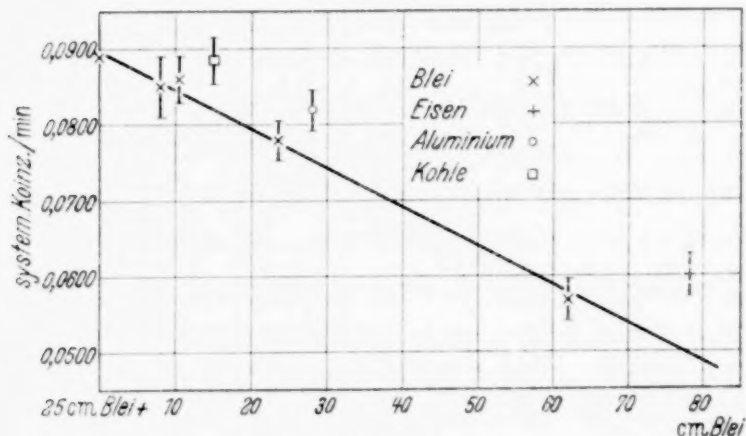


Fig. 2b.

Fig. 2a, b. Darstellung zu Tabelle 2.

Zu 2b. Nach Tielsch entspricht 1 cm Blei 1,20 cm Eisen, 3,3 cm Aluminium und 6,5 cm Kohle. Es hätten demnach

94 cm Eisen	so stark wie 78,3 cm Blei.
96 „ Aluminium	„ „ „ 28,1 „ „
96 „ Kohle	„ „ „ 14,8 „ „

absorbieren müssen.

Abweichung der Meßpunkte voneinander als bei einer Darstellung, bei der die Absorber ihrer Masse nach berücksichtigt werden (Fig. 2a, b). Es ergibt sich also, daß die Absorption der Ultrastrahlung bis zu Schichtdicken von 90 cm Blei im wesentlichen massenäquivalent erfolgt.

alternierend durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Es ergibt sich auch bei diesen Messungen die beste Übereinstimmung der Meßresultate unter der Annahme, daß Schichten gleicher Masse die Ultrastrahlung gleich stark absorbieren. Eine Auftragung der Meßpunkte

Tabelle 2. Zusammenstellung der Meßergebnisse über die Absorbierbarkeit der harten Korpuskularstrahlung.

Filter 25 cm Pb +	g/cm ² 285,0 +	Schalen- elektronen $N \cdot Z/A \cdot s \cdot d$ $68,2 \cdot 10^{24} +$	Gesamte Koinzi- denzen pro Min.	Zufällige Koinzi- denzen ¹⁾ pro Min.	Systematische Koinzidenzen pro Min.
0 cm	0	0	0,1030	0,0141	$0,0889 \pm 0,0019$
94 cm Paraffin .	81,3	$28,2 \cdot 10^{24}$	0,0985	0,0134	$0,0851 \pm 0,0033$
8 cm Blei . . .	91,3	$21,9 \cdot 10^{24}$	0,0984	0,0134	$0,0850 \pm 0,0038$
96 cm Kohle . .	119,1	$33,5 \cdot 10^{24}$	0,1005	0,0121	$0,0884 \pm 0,0028$
10,5 cm Blei . .	119,7	$28,7 \cdot 10^{24}$	0,0978	0,0118	$0,0860 \pm 0,0029$
99 cm Aluminium	259,0	$75,8 \cdot 10^{24}$	0,0918	0,0100	$0,0818 \pm 0,0023$
23,5 cm Blei . .	268,0	$64,1 \cdot 10^{24}$	0,0888	0,0109	$0,0779 \pm 0,0025$
94 cm Eisen . .	705,0	$199,3 \cdot 10^{24}$	0,0694	0,0097	$0,0597 \pm 0,0024$
62 cm Blei . . .	707,0	$169,3 \cdot 10^{24}$	0,0678	0,0112	$0,0566 \pm 0,0025$

Bei Paraffin geschah die Berechnung der Schalenelektronenzahl unter der Annahme, daß seine chemische Struktur sich in guter Näherung durch die Formel $C_n H_{2n}$ darstellen läßt. Dann ergibt sich für $Z/A = 8/14$ (Z = Kernladungszahl und A = Atomgewicht).

Um eine Abschätzung des möglichen Barometereinflusses ²⁾ auch bei diesen Messungen zu erhalten, wurden die Intensitätswerte der einzelnen Meßserien entsprechend zusammengefaßt und auf einen B. E. untersucht. Ein wesentlicher Einfluß des Barometerstandes auf die Intensität ist nicht ablesbar. Allerdings sind die statistischen Schwankungen der Werte noch ziemlich groß. Bei einem B. E. von 3 bis $40/_{00}$ und mm Hg, wie Barnóthy und Forró ihm bei 35 cm Blei gefunden haben, hätte aber schon eine deutlich erkennbare Neigung vorhanden sein müssen. Aus ihrem Fehlen wird auf einen wesentlich kleineren B. E. geschlossen. Auf eine zahlenmäßige Be-

¹⁾ Die Berechnung der zufälligen Koinzidenzen geschah bei diesen Messungen nach der für drei senkrecht übereinanderliegende Zählrohre gültigen Formel

$$N = 4 \tau^2 N_1 N_2 N_3 + 2 \tau (N_{12} N_3 + N_{23} N_1),$$

wobei N_1, N_2, N_3 die Einzelimpulszahlen der Rohre und N_{12}, N_{23} die Zweifachkoinzidenzenzahlen des 1. und 2. bzw. 2. und 3. Rohres sind. Die Einzelimpulszahlen waren aus den dauernden Kontrollmessungen bekannt. Für die Koinzidenzen N_{12} und N_{23} wurden zum Teil besondere Messungen ausgeführt, zum Teil konnten die Impulszahlen aus der vorher aufgenommenen Bleiabsorptionskurve entnommen werden. Die Genauigkeit der Bestimmung der natürlichen Dreifachkoinzidenzen beträgt etwa 10%.

²⁾ Die Schwankungen des Barometerstandes in den einzelnen Serien waren manchmal ziemlich stark, gingen aber langsam vor sich. Daher wird sich ihr Einfluß bei dem schnellen Wechseln des Absorbers bei den einzelnen Werten gleich bemerkbar machen und für die Vergleichsmessungen unwirksam werden.

stimmung des B. E. wurde infolge zu kleiner Meßgenauigkeit verzichtet, ebenso auf eine Korrektur der gemessenen Werte nach den Ergebnissen anderer Autoren.

Einfluß von Sekundäreffekten. Die Frage, ob Koinzidenzen durch dicke Materieschichten jeweils von einem einzelnen ionisierenden Strahl ausgelöst werden oder ob sie durch nichtionisierende Strahlen unter Mitwirkung von Sekundäreffekten entstehen, ist vielfach diskutiert worden. Sie ist durch Zählrohrmessungen von Schwegler¹⁾, Rossi und Bottecchia²⁾, Alocco (l. c.) und von Street, Woodward und Stevenson³⁾ dahin entschieden, daß der überwiegende Teil der Koinzidenzen bei dicken Filtern von einzelnen ionisierenden Strahlen ausgelöst wird, wenn der Panzer zwischen den Rohren liegt. Der Anteil der durch Sekundäreffekte erzeugten Koinzidenzen beträgt bei den Messungen der genannten Autoren bis zu 10% und ist stark abhängig vom Aufbau der Apparatur und der Lage des Materials in bezug auf die Zählrohre. Um bei obigen Vergleichsmessungen eine Abschätzung über den Einfluß der Sekundärprozesse zu gewinnen, wurde wie bei der Messung der anderen Verfasser das mittlere Zählrohr um etwa eine Zählrohrbreite verschoben. Die gezählten Koinzidenzen bestehen dann aus den natürlichen Koinzidenzen, bedingt durch das endliche Auflösungsvermögen der Apparatur, und aus Koinzidenzen, hervorgerufen durch Mitwirkung von Sekundärprozessen⁴⁾. Die Koinzidenzzahlen wurden für zwei verschiedene Panzer gemessen. Ihr Ergebnis ist in Tabelle 3 zusammengefaßt. Es ergibt sich kein wesentlicher Einfluß von Sekundäreffekten auf die Koinzidenzzahl. Die gemessenen Koinzidenzen sind also auf den Durchgang einer einzelnen Korpuskel durch die Zählrohre zurückzuführen und es wird mit dem zwischengelegten Material direkt die Schwächung der korpuskularen Anteile der Ultrastrahlung gemessen.

Messung der mit Bleisekundärstrahlung gesättigten Korpuskularstrahlung. Da sich bei den Schwächungsmessungen der primären Strahlung unter Ausschaltung der Sekundäreffekte Unterschiede ergeben gegenüber den in etwa demselben Energiebereich durchgeführten Ionisationskammer-

¹⁾ A. Schwegler, ZS. f. Phys. **96**, 62, 1935. — ²⁾ E. Rossi u. G. Bottecchia, Ric. Sci. **5**, I, 1934. — ³⁾ I. C. Street, R. H. Woodward u. E. C. Stevenson, Phys. Rev. **47**, 893, 1935. — ⁴⁾ Die Änderung der Lage des Zählrohres um eine Zählrohrbreite bedingt keine wesentliche Änderung der Abstände der Rohre. Auch die Dicke des Materials zwischen den Rohren ändert sich nur unwesentlich. Es ändern sich also bei diesen Messungen die Bedingungen gegenüber den Hauptmessungen mit in Reihe liegenden Rohren nur wenig, so daß die gezählten Koinzidenzen abzüglich der zufälligen den Einfluß der Sekundärstrahlung auf die ausgeführten Absorptionsmessungen angibt.

Tabelle 3. Einfluß von Sekundäreffekten auf die Koinzidenzzahlen bei dicken Materieschichten zwischen den Zählern.

Koinzidenzzahl pro Min. bei den Hauptmessungen	Z_2 seitlich 5 cm verschoben	Zufällige Koinzidenzen <i>berechnet</i>
25 + 0 cm Blei zwischen den Zählrohren:		
0,1030 pro Min.	$0,0103 \pm 0,0014$ pro Min.	$0,0141 \pm 0,0014$ pro Min.
25 + 62 cm Blei zwischen den Zählrohren:		
0,0678 pro Min.	$0,0132 \pm 0,0019$ pro Min.	$0,0112 \pm 0,0011$ pro Min.

messungen von Tielsch, der die Strahlung im Gleichgewicht mit Blei-
 sekundärstrahlung maß (siehe auch weiter unten), sollte noch untersucht
 werden, was sich ergibt, wenn auch bei Zählrohrmessungen die Sekundär-
 strahlung mitgemessen wird. Zu diesem Zweck wurde der Panzer, der sonst
 zwischen den Zählrohren lag, über die Rohre gepackt. Es lag dicht über Z_3
 dauernd 25 cm Blei. Darüber wurden abwechselnd 90 cm Eisen oder 60 cm
 Blei gepackt. Es wurde der ganze, von den Zählrohren ausgeblendete
 Winkelbereich mit Panzer vollgepackt, wobei darauf geachtet wurde,
 daß nicht unnötig viel über den Bereich überstand. Auch wurde der Blei-
 panzer verteilt angeordnet. Das Ergebnis dieser Messungen ist in Tabelle 4
 zusammengefaßt¹⁾. Das dauernde Filter von 25 cm Blei reicht nach den
 Messungen von Maaß (l. c.) aus, um eine Sekundärstrahlung aus dem oberen
 Eisen- und Bleifilter zu absorbieren, so daß nur die neugebildete Strahlung
 aus dem unteren Bleipanzer als Sekundärstrahlung mitgemessen wurde.
 Bei diesen Messungen ergibt sich ebenfalls im Gegensatz zu den Ionisations-
 kammermessungen, daß Schichten gleicher Masse die Strahlung gleich
 stark schwächen.

Tabelle 4. Vergleich von Eisen und Blei, wenn die Primärstrahlung dauernd mit Bleisekundärstrahlung gesättigt war.

	Dauerndes Filter von 25 cm Blei über den Zähl- rohren	Zusätzliches Filter von 90 cm Eisen = 675 g/cm ²	Zusätzliches Filter von 60 cm Blei = 684 g/cm ²
Beobachtungsdauer in Min.	13 826	8580	3891
Gesamte Koinzidenzzahl	2 218	1073	1046
Koinzidenzen pro Min.	$0,1605 \pm 0,0034$	$0,1250 \pm 0,0038$	$0,1246 \pm 0,0038$

¹⁾ Die natürlichen Koinzidenzen bei 90 cm Eisen + 25 cm Blei und bei
 60 cm Blei + 25 cm Blei müssen gleich sein, da die Einzelimpulszahlen und die
 Zweifachkoinzidenzen gleich sind.

Absorptionskurve der Ultrastrahlung. Um eine Bleiabsorptionskurve bis zu 87 cm Blei zu erhalten, wurden die Hauptmessungen mit den obengemachten Vergleichsmessungen im Gebiet 0 bis 25 cm Blei zusammengefaßt. Der Wert bei 25 cm Blei wurde zu 61,7% (siehe oben) angenommen. Danach wurden die Zahlen für die anderen Werte berechnet¹⁾. Es ergibt sich die in Fig. 3 dargestellte Absorptionskurve; bis zu etwa 10 cm Blei ein sehr steiler Abfall, hervorgerufen durch die Absorption der weichen Strahlungsanteile, dann ein fast geradliniger Abfall bis zur größten gemessenen Schichtdicke von 87 cm Blei. Die Bestimmung des Absorptionskoeffizienten der Strahlung geschah in Anlehnung an die Berechnungen anderer Autoren unter der Annahme eines Exponentialgesetzes $N = N_0 \cdot e^{-\mu x}$

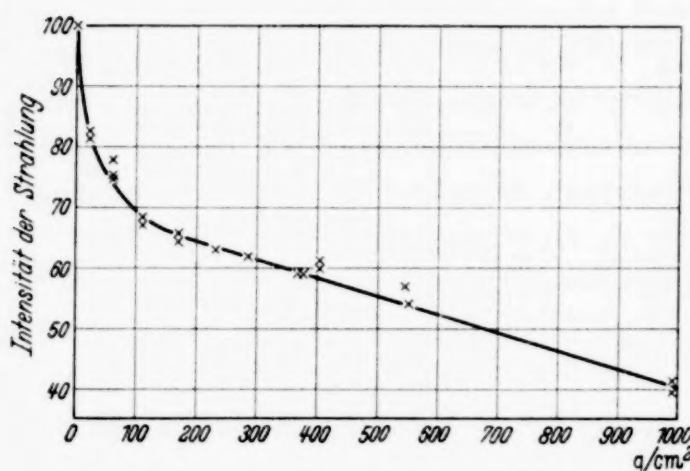


Fig. 3. Absorptionskurve der Ultrastrahlung für Filter bis zu 1000 g/cm² aufgenommen mit Zwei- und Dreifachkoinzidenzen bei möglichster Ausschaltung von Sekundäreffekten.

für die Absorption der Strahlung. Es wurde durch Ausgleichsrechnung nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate der Absorptionskoeffizient im Gebiet von 10 cm bis 87 cm Blei berechnet. Verwendet wurden auch die Meßpunkte des von Blei verschiedenen Materials. Diese Schichten wurden entsprechend den obigen

Ergebnissen nach ihrer Dichte auf Blei umgerechnet. Für den Bereich ergab sich $\mu = 6,5 \cdot 10^{-3}/\text{cm}$ Blei bzw. $\mu/\rho = 5,7 \cdot 10^{-4}/\text{cm H}_2\text{O}$. In dem Anfangsbereich 0 bis 10 cm Blei ändert sich der Absorptionskoeffizient sehr schnell mit der Schichtdicke, so daß es keinen Sinn hat, einen mittleren Absorptionskoeffizienten anzugeben. Dieser würde je nach der Zahl der verwendeten Meßpunkte verschiedene Werte erhalten.

Vergleich mit Zählrohrmessungen anderer Autoren. Die ersten Messungen mit Zählrohren zur Bestimmung der Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien wurden von Tuwim²⁾ mit einem Zählrohr aus-

¹⁾ Unterschiede, die sich dadurch ergeben können, daß die Zusammensetzung der Strahlung und damit der Verlauf der Absorptionskurve sich mit dem ausgeblendeten Azimutwinkel ändert, wurden nicht berücksichtigt. Ihr Einfluß dürfte bei den verhältnismäßig kleinen Winkelunterschieden, die bei den beiden Meßserien auftreten, zu vernachlässigen sein. — ²⁾ L. Tuwim, C. R. **197**, 79, 1933.

geführt, er fand, daß die Entladungen im Zählrohr proportional der Schalenelektronendichte des Füllgases seien, also durch eine Strahlung verursacht werden, die durch die Schalenelektronen geschwächt wird. Hiergegen kann man einwenden, daß dieses keineswegs die primäre Strahlung sein muß, wie Turwim annahm, sondern vielmehr eine in der Umgebung entstandene, viel weichere Elektronenstrahlung. Außerdem ist der Entladungsmechanismus im Zählrohr zum Teil stark vom Gase und eventuell Verunreinigungen beeinflußt, die Ansprechwahrscheinlichkeit für die Strahlung ist bei den einzelnen Gasen verschieden, so daß man aus diesen Messungen wohl nichts über die Absorbierbarkeit der Ultrastrahlung selbst schließen kann. Genaue Vergleichsmessungen sind dann in neuerer Zeit mit Zählrohrkoinzidenzen von Alocco (l. c.) durchgeführt. Er hat die Absorption der primären Strahlen in Kupfer und Blei in verschiedenen Energiebereichen der Strahlung untersucht (gefiltert mit bis zu 575 g/cm^2 , Panzer zwischen den Zählrohren) und findet Übereinstimmung der Absorption durch gleiche Massen verschiedener Materialien. Andere Messungen zu diesem Problem sind dann in letzter Zeit noch von Street, Woodward und Stevenson (l. c.) für Blei, Eisen und Marmor gemacht. Diese Autoren schließen aus ihren Messungen, daß Schichten gleichen Schalenelektronengehaltes die Ultrastrahlung in den verschiedenen Energiebereichen gleich stark schwächen. Trägt man nach den angegebenen Meßtafeln die gefundenen Werte entsprechend ihrer Masse auf und nicht nach ihrem Schalenelektronengehalt, so schließen sich die Meßpunkte für Eisen und Marmor zum mindesten ebenso gut an die Bleikurve an, wie bei der Auftragung nach Schalenelektronen. Es zeigen sich keinerlei systematische Abweichungen der einzelnen Absorptionskurven, die bei der Darstellung von Street, Woodward und Stevenson angedeutet werden. Allerdings kann man aus den Messungen dieser Autoren keine Entscheidung darüber fällen, ob die Absorption nach Schalenelektronen oder entsprechend der Masse des Materials erfolgt. Aus den Messungen von Alocco und aus meinen Messungen zeigt sich eine bessere Übereinstimmung der Meßwerte bei einer Darstellung entsprechend ihrer Masse pro cm^2 als bei einer Zusammenfassung nach dem Schalenelektronengehalt. Obgleich auch hier eine Entscheidung infolge der noch zu geringen Meßgenauigkeit und auch infolge der verhältnismäßig geringen Unterschiede des Schalenelektronengehaltes von Schichten gleicher Masse nicht endgültig getroffen werden kann, so kann man wohl doch aus den Messungen der verschiedenen Autoren für die verschiedenen Materialien schließen, daß die Absorption der primären Ultrastrahlung massen- und nicht schalenelektronenäquivalent erfolgt. Diese Ergebnisse

stimmen auch mit den Messungen von Auger, Leprince-Ringuet und Ehrenfest jr.¹⁾ auf dem Jungfrauoch für die harte Komponente überein²⁾.

Es ergibt sich aus den verschiedenen Zählrohrmessungen mithin mit großer Sicherheit, daß die Absorption von Teilchen hoher Energie (großes Durchdringungsvermögen) durch Schichten gleicher Masse gleich stark erfolgt.

Vergleich mit Ionisationskammermessungen. Mit Ionisationskammern sind ebenfalls zahlreiche Messungen angestellt, um die Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien zu messen. Hoffmann³⁾ und ebenso Myssowsky und Tuwim⁴⁾ schlossen aus ihren Messungen auf eine gleiche Absorption durch Schichten gleichen Schalenelektronengehaltes. Auch nach einer Berechnung von Kolhörster und Tuwim⁵⁾ aus dem Vergleich des von Hoffmann und Lindholm⁶⁾ im Gebirge gemessenen B. E. (4% pro cm Hg) mit den in gleicher Höhe ausgeführten Wasserversenkmessungen von Millikan und Cameron⁷⁾ sollte eine Absorption entsprechend dem Gehalt an Schalenelektronen stattfinden (siehe hierzu auch Tielsch, l.c.). Tielsch dagegen fand bei genauen Messungen für Blei, Eisen, Kohle und Wasser, daß Schichten gleichen Schalenelektronengehaltes nur in erster Näherung einander äquivalent gesetzt werden dürfen. Genauer zeigte sich aber bei einer solchen Umrechnung eine stärkere Absorption bei Elementen geringerer Ordnungszahl. Natürlich ergeben sich bei ihm dann auch deutliche Abweichungen von einer massenäquivalenten Absorption. Elemente geringer Ordnungszahl absorbieren nach seinen Messungen stärker als solche hoher Atomnummer.

Bei allen Ionisationskammermessungen wird nicht nur die Ionisation, die von der primären Strahlung im Füllgas der Kammer erzeugt wird, gemessen, sondern von der Ultrastrahlung im Material ausgelöste Sekundärstrahlen durchsetzen ebenfalls die Kammer und erzeugen darin Ionen.

¹⁾ P. Auger, L. Leprince-Ringuet u. P. Ehrenfest, Journ. de Phys. et le Rad. (7) **7**, 58, 1936. — ²⁾ Auch Maaß, der sich allerdings hauptsächlich mit den Übergangseffekten bei großen Schichtdicken befaßt, und der Messungen fast ausschließlich mit Eisen durchführte, schließt aus einer Bleimessung, daß die Sekundär- und Primärteilchen großer Energie massenäquivalent absorbiert werden. — Nach Beendigung meiner Messungen erhielt ich noch Kenntnis von inzwischen ausgeführten Zählrohrabsorptionsmessungen von Clay, der sowohl zwischen als auch über die Zählrohre Material packte. Es ergab sich auch hier gleiche Absorption durch gleiche Massen. — ³⁾ G. Hoffmann, Ann. d. Phys. **82**, 413, 1927. — ⁴⁾ L. Myssowsky u. L. Tuwim, ZS. f. Phys. **50**, 273, 1928. — ⁵⁾ W. Kolhörster u. L. Tuwim, Ergebn. d. kosm. Phys. **1**, 87, 1931. — ⁶⁾ F. Lindholm, Gerlands Beitr. **29**, 4, 1930. — ⁷⁾ R. A. Millikan u. G. H. Cameron, Phys. Rev. **37**, 235, 1931.

Es kommt nun bei den oben angeführten Messungen darauf an, den Einfluß dieser Sekundäreffekte, die bei den verschiedenen Materialien und Schichten verschieden stark auftreten (Schindler, siehe oben), auf die Meßergebnisse zu eliminieren. So war bei Tielsch zur Vermeidung der Übergangseffekte die Kammer bei den Hauptmessungen ständig mit einem 16,5 cm dicken Bleifilter umgeben. Nach der damaligen Kenntnis der Sekundäreffekte genügte dieses Filter, um im außen herumgepackten Panzer entstandene Sekundärstrahlung vollständig zu absorbieren. Dann war bei dieser Art der Nachfilterung die primäre Strahlung ständig mit Bleisekundärstrahlung gesättigt und dadurch die gemessene Intensität direkt der primären proportional. Tielsch führte auch Untersuchungen durch, um zu entscheiden, ob noch Sekundärstrahlen größerer Härte als die damals bekannten Einfluß auf die Meßergebnisse haben. Er kam zu dem Ergebnis, daß innerhalb der Meßgenauigkeit seiner Werte kein Einfluß zu erkennen ist und schloß also, daß die gemessenen äquivalenten Dicken die Schichten angeben, welche die Primärstrahlung gleich stark schwächen.

Nach neuen Zählrohrmessungen, hauptsächlich nach den Untersuchungen von Maaß (l. c.) und in letzter Zeit auch nach Ionisationskammermessungen von Clay (l. c.), ergibt sich noch ein zweites Sekundärstrahlmaximum bei Schichtdicken zwischen 20 und 30 cm Eisen oder Blei. Nach der genauen Bestimmung von Maaß haben die Sekundärteilchen, die bei diesem zweiten Maximum auftreten, eine Reichweite bis zu 34 cm Eisen. Sie würden also bei den Messungen von Tielsch das innere Filter von 16,5 cm Blei, welches (ebenfalls nach Maaß) etwa 25 cm Eisen entspricht, noch durchdringen. Da man noch nichts über die Intensität und Reichweite dieser energiereichen Sekundärteilchen weiß, wenn sie in den verschiedenen Materialien, wie Wasser, Kohle, Eisen oder Blei, ausgelöst werden, so werden damit die Messungen von Tielsch unsicher. Andererseits wird durch das 16,5 cm starke Bleifilter der größte Teil dieser Strahlen absorbiert, so daß es durchaus möglich ist, wie es ja Tielsch auch gefunden hat, daß sich kein Einfluß der Sekundärstrahlung mehr ergibt. Um ganz einwandfrei Vergleichsmessungen für verschiedene Materialien zu machen, müßte man nach dem jetzigen Stand der Forschung wesentlich dickere Materialschichten anwenden, als es die obigen Autoren bei ihren Messungen taten.

Nach den letzten Messungen von Clay, der das zweite Maximum der Sekundärstrahlen schon berücksichtigte, ergibt es sich wie bei den Zählrohrmessungen, daß Schichten gleicher Masse die Strahlung gleich stark schwächen. Es werden die Absorptionskoeffizienten für Filterung mit Wasser, Blei und Eisen bestimmt und miteinander verglichen. Dabei sind

aber die Strahlungsanteile, die durch den Panzer geschwächt werden, in allen drei Fällen verschieden und es ist kein einheitlicher Winkel ausgeblendet, in den die Strahlung einfallen muß, um gefiltert zu werden, so daß es danach zweifelhaft erscheint, ob der Vergleich der gemessenen Absorptionskoeffizienten ohne weiteres möglich ist. Aus der Messung für Blei und Eisen könnte man im Gegensatz zu den Folgerungen des Autors sogar schließen, daß Eisen stärker absorbiert als die gleiche Masse Blei, was in Einklang mit den Ergebnissen von Tielsch steht. Es scheinen also nach Ionisationskammermessungen Abweichungen von einer massenproportionalen Absorption der Ultrastrahlung in verschiedenen Materialien zu bestehen.

Dieses Ergebnis ist nicht in Übereinstimmung mit den oben angeführten Resultaten, die sich bei Zählrohrmessungen ergeben. Unterschiede zwischen Zählrohr- und Ionisationskammermessungen zeigen sich ebenfalls, wenn man die gemessenen Absorptionskoeffizienten vergleicht. Aus meinen Zählrohrmessungen ergibt sich für die harte Strahlung ein Massenabsorptionskoeffizient $\mu/\rho = 5,7 \cdot 10^{-4}/\text{cm H}_2\text{O}$; daraus berechnet sich für Blei $\mu = 6,5 \cdot 10^{-3}/\text{cm Pb}$ in guter Übereinstimmung mit den Resultaten anderer Forscher [Rossi¹⁾ fand $6,4 \cdot 10^{-3}$]. Aus zahlreichen Kammermessungen mit Bleiabsorbern ergibt sich dagegen der μ -Wert zu etwa $4,7 \cdot 10^{-3}/\text{cm Blei}$ (z. B. Steinke für Strahlung bis 33° gegen den Zenit einfallend $4,7 \cdot 10^{-3}$). Merkwürdigerweise recht gut stimmt aber der aus Zählrohrmessungen berechnete Massenabsorptionskoeffizient $5,7 \cdot 10^{-4}$ mit dem aus Wasser- versenkungen von Regener und Kramer²⁾ für diesen Energiebereich bestimmten Wert und mit dem von Tielsch für leichte Materialien berechneten Wert überein. (Zählrohrmessung $\mu/\rho = 5,7 \cdot 10^{-4}$, Regener und Kramer $5,5 \cdot 10^{-4}$, Tielsch für Wasser $6,52 \cdot 10^{-4}$, Tielsch für Kohle $5,62 \cdot 10^{-4}$.) Es sieht also so aus, als ob sich die Unterschiede zwischen Zählrohr- und Ionisationskammermessungen besonders bei schweren Elementen bemerkbar machen.

Man kann den Grund für die zahlreichen Abweichungen der Ionisationskammer- und Zählrohrkoinzidenzmessungen vielleicht in der Verschiedenheit der Meßmethoden suchen. Mit den Zählrohrmessungen erfaßt man bei obigen Versuchen nur Strahlung, die in einem engen Winkelbereich um die Vertikale einfällt; bei den Ionisationskammermessungen wird dagegen auch die aus schrägen Richtungen kommende Ultrastrahlung mit erfaßt.

¹⁾ B. Rossi, ZS. f. Phys. **82**, 151, 1933. — ²⁾ E. Regener, Phys. ZS. **34**, 306, 1933; W. Kramer, ZS. f. Phys. **85**, 411, 1933.

Es wäre deshalb, wenn die senkrecht und die schräg einfallende Strahlung sich in ihrer Härte unterscheiden, worüber übereinstimmende Vergleichsmessungen bisher nicht vorliegen, ein Unterschied der nach den beiden Methoden bestimmten Absorptionskoeffizienten zu erwarten. Diesen Unterschied müßte man aber gleichmäßig für die Messungen mit verschiedenen Materialien erwarten. Es stimmen aber die Werte für leichte Stoffe innerhalb der zum Teil noch ziemlich großen Meßfehler recht gut überein, so daß man wohl doch eine andere Ursache dieses Unterschiedes annehmen muß.

Mit Zählrohrkoinzidenzen in der geschilderten Anordnung erfaßt man nur die korpuskularen Anteile der Strahlung. Eventuell vorhandene γ -Strahlung macht sich nicht bemerkbar. Bei Ionisationskammern dagegen wird sie mitgemessen. Ob die Unterschiede tatsächlich durch die Mitwirkung einer γ -Strahlung hervorgerufen werden können, die nach den Rechnungen von Nordheim¹⁾ in bestimmten Energiebereichen in leichten Elementen stärker absorbiert werden soll als in schweren, kann aus diesen Vergleichen nicht entschieden werden. Man müßte dann annehmen, daß deren Absorptionskoeffizient für leichte Elemente zufällig mit dem für die Korpuskularstrahlung übereinstimmt. Weitere Messungen zu diesem Problem sind in Vorbereitung.

Vergleich mit theoretischen Ergebnissen über die Bremsung energiereicher Korpuskeln. Die theoretischen Erwägungen über den Energieverlust schneller Elektronen mit positiver oder negativer Ladung durch Ionisation, Kernzusammenstöße (unelastische Zusammenstöße) und durch Emission von γ -Strahlung sind durch Arbeiten von Bethe²⁾, Möller³⁾ und Bloch⁴⁾, sowie durch die Theorie von Bethe und Heitler⁵⁾, zu einem gewissen Abschluß gekommen und stimmen auch bis zu Energien von 10^8 bis 10^9 e-Volt mit aus Wilson-Kammeraufnahmen im Magnetfeld experimentell gefundenen Werten überein. Für härtere Teilchen, die große Absorberdicken durchdringen können, zeigen sich aber stärkere Abweichungen von den nach der Theorie berechneten Werten (Blackett, Anderson und Mitarbeiter), die entweder auf ein Versagen der Theorie bei sehr hohen Energien schließen lassen, oder die auf die Existenz von Teilchen mit einer von der Elektronenmasse wesentlich verschiedenen Masse schließen lassen. Eine Möglichkeit des Vergleichs der oben erzielten Ergebnisse ist deshalb nach dem heutigen

¹⁾ L. W. Nordheim, Phys. Rev. **49**, 189, 1936. — ²⁾ H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293, 1932. — ³⁾ C. Möller, Ann. d. Phys. **14**, 531, 1932. — ⁴⁾ F. Bloch, Ann. d. Phys. **16**, 285, 1933; ZS. f. Phys. **85**, 693, 1933. — ⁵⁾ H. Bethe u. W. Heitler, Proc. Roy. Soc. London (A) **146**, 83, 1935.

Stand der Forschung wohl noch nicht möglich. Auch ein von Heisenberg¹⁾ vorgeschlagener Prozeß des Energieverlustes durch Explosion, wobei in einem Vorgang viele Teilchen von Elektronen- und Protonenmasse mit oder ohne Ladung entstehen können, gibt zur Zeit keine Anhaltspunkte zur Deutung der Meßergebnisse.

Die mitgeteilten Untersuchungen wurden auf Anregung von Herrn Prof. Dr. E. G. Steinke im I. Physikalischen Institut der Universität zu Königsberg i. Pr. ausgeführt. Eine Reihe von Apparaturteilen stammte aus Mitteln, die Herrn Prof. Dr. Steinke von dem Universitäts-Bund Königsberg i. Pr., von der Helmholtz-Gesellschaft und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellt waren.

Der Werkstatt des Königsberger Instituts und meinen Institutskollegen habe ich für vielerlei Hilfeleistung zu danken. Herrn Prof. Dr. E. G. Steinke möchte ich auch an dieser Stelle für sein ständiges förderndes Interesse und für viele wertvolle Ratschläge meinen herzlichen Dank aussprechen.

¹⁾ W. Heisenberg, ZS. f. Phys. **101**, 533, 1936.

Magnetisch neutrale Lösungen.

Von **Constantin Salceanu** in Bukarest.

(Eingegangen am 13. Dezember 1937.)

Der Autor benutzt für die Messung der magnetischen Suszeptibilität der Flüssigkeiten eine neue Methode, welche auf der Ablenkung eines gläsernen Schwimmers beruht, der sich in der zu untersuchenden Flüssigkeit befindet; die Ablenkung ist von einem magnetischen Felde verursacht. Bei 16 paramagnetischen Salzlösungen werden die Konzentrationen bestimmt, welche die Lösungen magnetisch neutral machen. — Der Autor findet einen Zusammenhang zwischen dem Verhältnis der Weiss'schen Magnetonen bei zwei Salzen mit paramagnetischen Ionen und der Quadratwurzel des umgekehrten Verhältnisses zwischen den zwei Konzentrationen, welche die Lösungen magnetisch neutral machen.

Die vorliegende Arbeit hat die Aufgabe, zu zeigen, welche Menge paramagnetischer Salze zu einem diamagnetischen Lösungsmittel, in unserem Falle Wasser, hinzugefügt werden muß, damit die Volumensuszeptibilität der Lösung Null wird, und dann zu untersuchen, ob es eine Beziehung zwischen dieser Menge und dem Magneton von Weiss für verschiedene Salze mit paramagnetischem Ion gibt.

Die experimentelle Anordnung dieser Untersuchungen wurde von Sibaiya und Venkataramiah¹⁾ empfohlen und von uns schon an anderer Stelle²⁾ benutzt. Hierbei verschiebt sich eine bewegliche Vorrichtung in der Lösung unter der Einwirkung eines Magnetfeldes proportional zu der Volumensuszeptibilität.

Die Eichkurve der Apparatur wurde mit einigen Stoffen aufgenommen, deren spezifische Suszeptibilität genau genug bekannt ist.

Wir trugen die Volumensuszeptibilität dieser Substanzen auf der Ordinate, die entsprechenden Verschiebungen auf der Abszisse ab und erhielten eine vollkommene Gerade gemäß der Theorie der Apparatur.

Die folgende Tabelle enthält die Werte für spezifische und Volumensuszeptibilität, für die Dichte der Eichflüssigkeiten bei 22° C, und für die entsprechenden Verschiebungen in mm auf der Maßstabteilung. Diese Verschiebungen sind mit dem Minuszeichen versehen, wenn der leuchtende Fleck rechts vom Nullpunkt liegt (diamagnetischer Sinn) und mit dem Pluszeichen, wenn er nach links vom Gleichgewichtspunkt (ohne Magnetfeld) verschoben ist.

¹⁾ Indian Journ. of Physics 7, 393—404, 1932. — ²⁾ C. R. 1935, S. 120.

Eichflüssigkeit	$K_{\text{spec.}} \cdot 10^6$	Dichte	$\chi_{\text{Vol.}} \cdot 10^6$	Einteilungen in mm
Aceton	— 0,597	0,790	— 0,471	— 81
Benzol	— 0,704	0,879	— 0,618	— 251
CCl_4	— 0,428	1,630	— 0,697	— 340
Wasser	— 0,720	1,000	— 0,720	— 368
FeCl_3 (Dichte 1,382 auf 100 cm^3 Wasser nach Pascal) . . .	— 0,089	1,006	— 0,0895	+ 344

Wenn man auf die Lösungen verschiedener Konzentration im Rohr der Apparatur das magnetische Feld einwirken läßt, erhält man eine Verschiebung des Lichtflecks. Bei der Verstärkung der Lösungskonzentration wird die Abweichung nach der einen Seite immer geringer, der Fleck geht durch den Nullpunkt, und die Abweichung wechselt die Richtung. Trägt man auf der Abszisse die Werte für die Konzentrationen und auf der Ordinate die Werte für die Abweichungen ab, so erhält man eine Gerade, deren Neigung von der paramagnetischen Flüssigkeit abhängt. Mit diesem Verfahren ergeben sich für alle in Wasser gelösten paramagnetischen Stoffe Geraden; jede der Messungen wurde dreimal wiederholt und der Mittelwert der Reihe bestimmt.

Mit diesen Werten zeichnen wir die Geraden, die die Abweichung in Abhängigkeit von der Konzentration zeigen. Mit Hilfe der Größe der erhaltenen Abweichung kann man aus der Eichkurve die Werte der Volumensuszeptibilität für die verschiedenen Konzentrationen ablesen.

Für jede Gerade bestimmen wir drei bis vier Punkte, die weit genug auseinander lagen, so daß die Geraden mit genügender Genauigkeit gezeichnet werden konnten. Für den letzten Bestimmungspunkt soll die Konzentration so gewählt werden, daß der Lichtfleck möglichst nahe der Stelle liegt, die einer Lösungssuszeptibilität Null entspricht.

Die Eichkurve zeigt, daß dieser Punkt eine Abweichung von 450 mm nach links vom Nullpunkt hat, also mit + bezeichnet wird. Die entsprechende Lösung ist magnetisch neutral.

Die zur Herstellung der wässrigen Lösungen benutzten Stoffe enthalten für jedes Grammolekül eine gewisse Anzahl von Kristallwassermolekülen. Durch Subtraktion des Kristallwassergewichtes erhält man das Gewicht des Anhydrids und daraus in einer zweiten Geraden die Abhängigkeit vom Gewicht des in Wasser gelösten Anhydrids.

Bei einigen Lösungen paramagnetischer Salze hat die Suszeptibilität gleich nach der Herstellung der Lösung einen größeren Wert als dann, wenn man die Stoffe einige Zeit stehen läßt; die Ursache ist wahrscheinlich Hydrolyse. Wir haben immer mit frisch hergestellten Lösungen gearbeitet.

Die folgende Tabelle bringt die Ergebnisse aus den Untersuchungen einiger paramagnetischer Salze in wässriger Lösung; c und c_1 sind in Zentigramm die Menge des kristallisierten Salzes und seines Anhydrids die auf 100 cm³ Wasser, eine wässrige Lösung mit der magnetischen Suszeptibilität Null ergibt.

Salz	c	c_1
$\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$	178	106,8
$\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	184	100,7
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$	169	116,5
$\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$	333,5	183,6
$\text{NiCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	472	257,4
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	492	309,2
$\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	469	259,4
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	206	129,8
$\text{CoSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	197,5	109,1
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	185,5	131
$\text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	116,5	74,1
$\text{MnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	104,3	57
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$	320	164,6
$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$	638	363,6
$\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	1455	1148
$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$	1289	822

Das Gewicht des Anhydrids, das für die Suszeptibilität der Lösung entscheidet, erhält man durch Extrapolation aus der Eichkurve. Um unsere Ergebnisse mit denen vergleichen zu können, die Liebknecht und Wills im Jahre 1900 für einige paramagnetische Salze erhielten, haben wir den Titer unserer Lösungen, τ , für die Temperatur von 22° C berechnet. Die folgende Tabelle bringt die Vergleichswerte mit dem einzigen Unterschied, daß die Ergebnisse der genannten Autoren bei einer Temperatur von 18° C erhalten wurden.

Salz	τ bei 22° C Verfasser	τ bei 18° C Liebknecht- Wills
$\text{FeCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,0105	0,0089
$\text{FeSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	0,0098	0,0089
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 + 10 \text{H}_2\text{O}$	0,0114	0,0098
$\text{Fe}_2(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_4 + 24 \text{H}_2\text{O}$	0,0170	0,0165
$\text{NiCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,0246	—
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,0294	—
$\text{NiSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	0,0247	0,0260
$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$	0,0127	—
$\text{CoSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	0,0107	0,0114
$\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,0128	—
$\text{MnCl}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$	0,0073	—
$\text{MnSO}_4 + 7 \text{H}_2\text{O}$	0,0056	0,0074
$\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 18 \text{H}_2\text{O}$	0,0159	—
$\text{CrK}(\text{SO}_4)_2 + 12 \text{H}_2\text{O}$	0,0342	—
$\text{CuCl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$	0,100	—
$\text{CuSO}_4 + 5 \text{H}_2\text{O}$	0,0728	0,0729

Unsere Ergebnisse sind im allgemeinen mit denen vergleichbar, die Liebknecht und Wills im Jahre 1900 erhielten. Für Eisen-Ammonium-, Nickel- und Kupfersulfat ähneln sich die Werte auch bezüglich der durch die verschiedene Temperatur bedingten Differenz. Die Konzentration des Mangansulfates, die zur Herstellung einer magnetisch neutralen Lösung notwendig ist, ist bei uns niedriger als bei den genannten Autoren. Bei den Eisensalzlösungen haben wir aber immer Werte für diese Konzentration erhalten, die deutlich größer waren als die von Liebknecht und Wills. Dieser Unterschied kann durch das Alter der Lösungen erklärt werden, mit denen gearbeitet wurde.

Die folgende Tabelle zeigt einen Vergleich zwischen dem Verhältnis der Weiss'schen Magnetonen p_1/p_2 , die aus den Mittelwerten für die Lösungen¹⁾ zweier verschiedener paramagnetischer Salze berechnet werden konnten — die Magnetonzahl wurde mit Hilfe der thermischen Veränderung für die magnetische Suszeptibilität der Lösung berechnet — und der Quadratwurzel aus dem umgekehrten Verhältnis für diejenigen Konzentrationen der betreffenden Salze, für die nach unseren Messungen die Lösungen magnetisch neutral wurden.

Verhältnis $\frac{p_1}{p_2}$ aus vorhergehenden Messungen		$\sqrt{\frac{c_2}{c_1}}$ für magnetisch neutrale Lösungen
Mn Fe	$\frac{29,5}{26} = 1,13$	$\sqrt{\frac{100,7}{74,09}} = 1,16$ [MnCl ₂ und Fe SO ₄]
Mn Co	$\frac{29,5}{23} = 1,28$	$\sqrt{\frac{129,8}{74,09}} = 1,32$ [MnCl ₂ und Co (NO ₃) ₂]
Cr Ni	$\frac{20}{16} = 1,25$	$\sqrt{\frac{259,4}{164,6}} = 1,25$ [Cr ₂ (SO ₄) ₃ und Ni SO ₄]
Mn Cr	$\frac{29,5}{20} = 1,47$	$\sqrt{\frac{164,6}{74,09}} = 1,48$ [MnCl ₂ und Cr ₂ (SO ₄) ₃]
Cr Cu	$\frac{20}{9} = 2,22$	$\sqrt{\frac{822}{164,6}} = 2,23$ [Cr ₂ (SO ₄) ₃ und Cu SO ₄]
Fe Ni	$\frac{26}{16} = 1,62$	$\sqrt{\frac{259,4}{100,7}} = 1,60$ [Fe SO ₄ und Ni SO ₄]
Cu Co	$\frac{9}{23} = 0,39$	$\sqrt{\frac{109,1}{822}} = 0,36$ [Cu SO ₄ und Co SO ₄]

Diese Tabelle zeigt eine Übereinstimmung zwischen den Werten für p_1/p_2 und denen von $\sqrt{c_1/c_2}$; sollten diese stärker abweichen, so könnte

¹⁾ E. C. Stoner, Magnetism and Matter, 1934 und Magnetism, 1936.

dies damit erklärt werden, daß bei beiden Untersuchungsmethoden nicht dieselben Substanzen verwandt wurden. Vielleicht könnte man größere Übereinstimmung erreichen, wenn man das Verhältnis der Weiss'schen Magnetonen für zwei Lösungen berechnet, deren Konzentration magnetisch neutralen Lösungen entspricht.

Bei der theoretischen Rechtfertigung, die wir als Erklärung für diese Übereinstimmung zu geben versuchten, mußten wir leider feststellen, daß wir nicht die Curie-Temperatur Θ des Curie-Weiss-Gesetzes für diese Lösungen kannten. Außerdem haben die vor kurzem erschienenen Arbeiten von Chatillon, Foëx und Fahlenbrach gezeigt, daß selbst in sehr verdünnten Lösungen die Werte für Θ und die Zahl der Weiss'schen Magnetonen für ein paramagnetisches Salz mit der Konzentration veränderlich sind.

Zum Schluß möchte ich den Herren G. Solomon und D. Jonescu für ihre Hilfe danken, mit der sie mich bei der Ausführung dieser Arbeit unterstützten.

Das Ionisierungsvermögen kosmischer Ultrastrahlen.

Von **E. Stuhlinger** in Charlottenburg.

Mit 6 Abbildungen. (Eingegangen am 6. Januar 1938.)

Aus einem Multiplikationszählrohr und einem Röhrenverstärker wurde eine Apparatur gebaut, mit der Ionisationseffekte bis herab zu einem einzigen Ionenpaar gemessen und photographisch registriert werden konnten. Das Ionisierungsvermögen kosmischer Ultrastrahlen wurde damit untersucht. Die harten kosmischen Primärstrahlen erzeugen 30 bis 35 Ionenpaare pro cm Luft von Atmosphärendruck, die Schauerstrahlen etwa 50 Ionenpaare unter denselben Bedingungen. Der Unterschied im Ionisierungsvermögen dieser beiden Komponenten ist mit theoretischen Untersuchungen von Bethe zu vereinbaren, wenn man annimmt, daß die harten kosmischen Primärstrahlen aus sehr schnellen Protonen bestehen.

1. Aufgabestellung und Meßapparatur. Die bisherigen Untersuchungen über das Ionisierungsvermögen kosmischer Ultrastrahlen beruhen auf Messungen mit der Ionisationskammer¹⁾, auf der Auswertung von Wilson-Aufnahmen²⁾ und auf der Ansprechwahrscheinlichkeit eines Zählrohres bei verschiedenem Gasdruck³⁾. Die Ergebnisse differieren zum Teil sehr stark. Dies rührt vor allem daher, daß bei den Messungen mit der Ionisationskammer und mit Zählrohren nicht mit Sicherheit gesagt werden kann, daß in jedem Falle wirklich nur ein einziger Strahl die Meßanordnung durchsetzt hat, und daß auf den Wilson-Aufnahmen die Nebeltröpfchen nicht immer nur durch einzelne Ionen, sondern häufig durch ganze Ionencluster verursacht werden. Es sollen im folgenden neue Messungen beschrieben werden, bei denen in jedem Einzelfall neben der Gesamtzahl der auf einer bestimmten Strecke erzeugten Ionen auch gleichzeitig die Zahl der wirksamen Strahlen angegeben werden konnte.

Die Meßapparatur hatte die Aufgabe, jeden von einem Korpuskularstrahl in einem Zählrohr erzeugten Stromstoß so weit proportional zu verstärken, daß er mit einem empfindlichen Schleifengalvanometer gemessen werden konnte. Sie bestand aus einem Multiplikationszählrohr nach Geiger und Zahn⁴⁾ und einem proportional arbeitenden Röhrenverstärker.

¹⁾ Vgl. z. B. W. Bothe u. W. Kolhörster, Phys. ZS. **30**, 516, 1929; W. F. G. Swann, Phys. Rev. **44**, 961, 1933; E. Regener u. G. Pfozner, Phys. ZS. **35**, 779, 1934; J. C. Street u. R. H. Woodward, Phys. Rev. **46**, 1029, 1934; A. Ehmert u. A. Trost, ZS. f. Phys. **100**, 553, 1936. — ²⁾ G. L. Locher, Phys. Rev. **39**, 883, 1932; C. D. Anderson, ebenda **44**, 406, 1933. — ³⁾ W. E. Danforth u. W. E. Ramsey, ebenda **49**, 854, 1936. — ⁴⁾ Siehe H. Geiger, Handb. d. Phys. XXII/2, S. 155, 1933.

Das Multiplikationszählrohr gestattete eine innerhalb weiter Grenzen regulierbare und stets reproduzierbare Vorverstärkung der Impulse bis zu etwa dem Faktor $5 \cdot 10^4$, während mit dem Röhrenverstärker eine weitere proportionale Verstärkung um den Faktor 10^5 bis 10^6 erreicht werden konnte.

Bei einer Zählrohrfüllung von 440 mm Argon wurden α -Strahlen von dieser Apparatur schon bei 50 Volt Zählrohrspannung registriert, während die ersten Ausschläge kosmischer Strahlen bei 1300 Volt bemerkbar wurden. Ausschläge von Photoelektronen konnten von 2300 Volt ab gezählt werden. Bei 2350 Volt ging der Multiplikationsbereich in den Auslösebereich über; selbständige Entladung setzte bei 2850 Volt ein.

Bei den jetzt zu beschreibenden Versuchen kam es darauf an, nur diejenigen Ausschläge kosmischer Strahlen festzuhalten, die mit einer in drei anderen Zählrohren auftretenden Koinzidenz zusammenfielen. Hierzu war eine besondere photographische Registrierapparatur notwendig: In einem lichtdichten Kasten rotierte mit konstanter Geschwindigkeit eine Trommel, auf die ein Filmstreifen aufgespannt war. Der Verschluß des Filmkastens war im allgemeinen geschlossen; erst in dem Augenblick, in dem eine Koinzidenz auftrat, wurde er durch den Koinzidenzverstärker elektromagnetisch geöffnet, so daß der gleichzeitig mit der Koinzidenz erscheinende Galvanometerausschlag auf dem Film festgehalten wurde. Der Verschluß öffnete sich so rasch, daß die Ausschläge noch vor Erreichen ihres Maximums erfaßt wurden; er blieb so lange offen, bis die Galvanometerschleife wieder in ihre Ruhelage zurückgekehrt war.

Die Eichung der Galvanometerskala erfolgte mit Hilfe von α -Strahlen und Photoelektronen, deren Ionisation im Multiplikationszählrohr bekannt war. Weitere Einzelheiten der nach den verschiedensten Richtungen hin durchgeprüften Apparatur sind aus einer früheren Arbeit zu ersehen¹⁾.

2. *Das mittlere Ionisierungsvermögen der Schauerstrahlen.* Zunächst wurde das Ionisierungsvermögen der an den Schauern beteiligten Strahlen bestimmt. Fig. 1 zeigt die Versuchsanordnung: Die drei Auslösezählrohre I, II und III waren in Dreiecksform unter einer Bleischicht von 1,6 cm Dicke angeordnet und mit einem Koinzidenzverstärker verbunden. Zwischen diesen drei Zählrohren lag das Multiplikationszählrohr M so, daß jeder Schauer, der eine Koinzidenz zwischen den Zählrohren I, II und III hervorrief, mindestens einen Teil seiner Strahlen auch durch das Multiplikationszählrohr hindurchschickte. Dieses hatte einen Durchmesser von 4 cm und

¹⁾ E. Stuhlinger, Dissertation Tübingen 1936.

eine Länge von 12 cm; der größte Teil der Messungen wurde bei einer Gasfüllung von 440 mm Argon und einer Zählrohrspannung von 1900 Volt durchgeführt.

In Fig. 2 ist die Größenverteilung der Ausschläge des Multiplikationszählrohrs aufgetragen; bei Kurve *A* lag eine Bleischicht von 1,6 cm Dicke

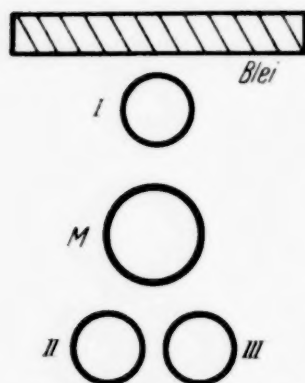


Fig. 1. Zählrohranordnung zur Messung des Ionisierungsvermögens der Schauerstrahlen.

über den Zählrohren, Kurve *B* wurde ohne diese Bleischicht aufgenommen. In beiden Kurven, besonders aber in Kurve *A*, ist ein deutliches Maximum bei 140 Ionen zu erkennen. Der Abfall nach größeren Ionenzahlen erfolgt nicht gleichmäßig, sondern zeigt in nahezu gleichen Abständen weitere Maxima. Diese eigenartige Struktur der Kurve wiederholte sich bei allen späteren Meßreihen, so daß statistische Schwankungen oder andere Zufälligkeiten für die Erklärung der Maxima nicht in Frage kommen konnten. Die nächstliegende Deutung war die,

daß das erste Maximum von einfachen Strahlen, das zweite von Doppelstrahlen, das dritte von Dreifachstrahlen usw. herrührte. Zunächst möchte es scheinen, als ob durch die Verschiedenheit der von den Strahlen im

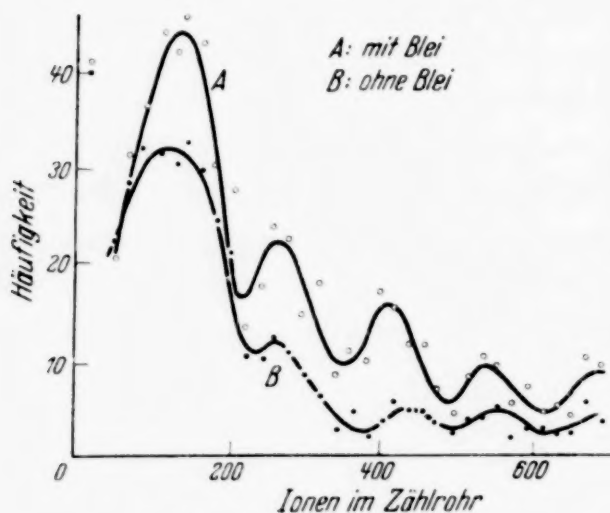


Fig. 2. Ionisation der Schauer.

Multiplikationszählrohr zurückgelegten Wegstrecken eine erhebliche Verwaschung zwischen den verschiedenen Maxima eintreten müßte, aber man überzeugt sich leicht auf graphischem Wege, daß dem nicht so ist, wenn die Multiplikation im Zählrohr und Verstärker wirklich proportional zur Primäriionisation erfolgt.

In der oben zitierten Arbeit sind zwei weitere Meßreihen be-

schrieben, die als Kontrollversuche ausgeführt wurden. Bei der ersten Meßreihe wurde der Gasdruck im Zählrohr erhöht, während die Zählspannung so eingestellt wurde, daß der Multiplikationsfaktor des Zählrohrs die frühere Größe behielt. Bei der zweiten Meßreihe wurde der Gasdruck belassen, dagegen wurde der Multiplikationsfaktor durch Erhöhen der Zählrohrspannung vergrößert. In beiden Meßreihen mußte sich eine Verschiebung

der Maxima ergeben, im ersten Falle wegen der größeren Anzahl der primär gebildeten Ionen, im zweiten Falle wegen der höheren Multiplikation des Zählrohres. In der Tat traten in beiden Meßreihen die Maxima genau da auf, wo sie unter den veränderten Bedingungen erwartet werden mußten.

Aus der graphisch bestimmten mittleren Weglänge eines Strahles im Multiplikationszählrohr und aus der Lage des ersten Maximums der Kurve *A* in Fig. 2 errechnet sich das mittlere Ionisierungsvermögen eines Schauerstrahles zu etwa 70 Ionenpaaren pro cm Argon von Atmosphärendruck. Nach Kleeman¹⁾ ist das Verhältnis des Ionisierungsvermögens von Elektronen und schweren Teilchen unabhängig vom Gas; das in Argon gemessene Ionisierungsvermögen kann daher nach bekannten Tabellen auf Luft umgerechnet werden: es beträgt etwa 50 Ionenpaare pro cm Luft unter Normalbedingungen.

3. Die Größenverteilung der Schauer. Wie das Auftreten verschiedener Maxima bei den in Fig. 2 dargestellten Kurven nahelegt, wurde das Multiplikationszählrohr im Falle einer Dreifachkoinzidenz meist von mehreren Strahlen durchsetzt. Um den Zusammenhang zwischen Größe und Häufigkeit dieser im Zählrohr wirksamen Strahlengruppen möglichst weit verfolgen zu können, wurde eine Meßreihe bei geringerem Multiplikationsfaktor durchgeführt. Das Ergebnis zeigt Tabelle 1. Die erste Spalte enthält die Größe der Strahlengruppe, die im Einzelfall das Multiplikationszählrohr durchsetzte. Die Spalten 2 und 3 enthalten die in je 300 Meßstunden gewonnenen Häufigkeiten dieser Schauer mit bzw. ohne Blei über den Zählrohren. Man sieht, daß die überwiegende Mehrzahl der Koinzidenzen durch Schauer von wenigen Strahlen verursacht wird. Unter einer Bleischicht treten mit langsam abnehmender Häufigkeit auch größere Schauer auf, die sogar 100 Strahlen und mehr durch das Multiplikationszählrohr hindurchschicken können, während bei allen ohne Blei registrierten Koinzidenzen nur wenige Strahlen das Zählrohr trafen.

Montgomery und Montgomery²⁾ geben an, daß sich die Verteilung großer Schauer durch ein Gesetz von der Form $R = a/n^s$ darstellen läßt, R ist die Häufigkeit und n die Strahlenzahl eines bestimmten Schauers, a ist eine Konstante. Für den Exponenten s wird der Wert 2 bis 3 angegeben. In Spalte 4 der Tabelle 1 sind die für $s = 2$ berechneten Häufigkeiten der gemessenen Schauergrößen eingetragen, die numerische Angleichung der berechneten an die gemessenen Werte erfolgte in der Mitte der Spalte. Bei größeren Schauern ist die Übereinstimmung befriedigend, während für

¹⁾ R. D. Kleeman, Proc. Roy. Soc. London (A) **84**, 16, 1910. —

²⁾ C. G. Montgomery u. D. D. Montgomery, Phys. Rev. **48**, 969, 1935.

Tabelle 1. Größenverteilung der im Zählrohr wirksamen Strahlengruppen.

Anzahl der Strahlen pro Koinzidenz	Häufigkeit		Häufigkeit berechnet aus $R \sim 1/n^2$	Anzahl der Strahlen pro Koinzidenz	Häufigkeit		Häufigkeit berechnet aus $R \sim 1/n^2$
	mit Blei	ohne Blei			mit Blei	ohne Blei	
1—10	1400	800	320	50—60	10	0	10
10—20	57	13	80	60—70	7	0	7
20—30	29	3	26	70—80	6	1	5
30—40	18	1	20	80—90	4	0	4
40—50	12	0	13	90—100	3	0	3

kleine Schauer, die weniger als etwa 30 Strahlen durch das Multiplikationszählrohr hindurchschicken, das a/n^2 -Gesetz offensichtlich viel zu kleine Werte angibt. Die gemessenen Zahlen für die Häufigkeiten kleiner Schauer müssen ohnehin schon als zu niedrig angesehen werden, da die Ansprechwahrscheinlichkeit der benutzten Koinzidenzanordnung auf kleine Schauer sicher merklich kleiner ist als Eins¹⁾.

Messungen über den Zusammenhang zwischen Schauergröße und Schauerhäufigkeit sind von Steinke und Schindler²⁾, Steinke, Gastell und Nie³⁾, Messerschmidt⁴⁾, Montgomery⁵⁾, Gastell⁶⁾ und anderen mit der Ionisationskammer ausgeführt worden. Ihre Messungen beziehen sich jedoch auf viel größere Schauer, als sie hier untersucht wurden. Bei den Messungen von Rossi und Boldrini⁷⁾, Street und Young⁸⁾ und Carmichael⁹⁾ gingen zwar die registrierten Schauergrößen herab bis zu 40, 15 und 100 Einzelstrahlen, ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den vorliegenden Messungen ist jedoch wegen der Verschiedenheit der Meßmethode und der geometrischen Anordnung nicht ohne weiteres möglich. Aus denselben Gründen lassen sich die mit Wilson-Kammern ausgeführten Messungen¹⁰⁾ nicht direkt mit den hier gewonnenen Resultaten vergleichen.

4. *Das Ionisierungsvermögen der harten kosmischen Primärstrahlen.* Mit der in Fig. 3 dargestellten Anordnung wurde das mittlere Ionisierungsvermögen der harten Primärstrahlen bestimmt. Um diese auszusondern,

¹⁾ H. Geiger u. O. Zeiller, ZS. f. Phys. **97**, 300, 1935. — ²⁾ E. G. Steinke u. H. Schindler, Naturwissensch. **20**, 491, 1932. — ³⁾ E. G. Steinke, A. Gastell u. H. Nie, Naturwissensch. **21**, 898, 1933. — ⁴⁾ W. Messerschmidt, Phys. ZS. **34**, 896, 1933. — ⁵⁾ C. G. Montgomery, Phys. Rev. **45**, 62, 1933. — ⁶⁾ A. Gastell, ZS. f. Phys. **97**, 414, 1935. — ⁷⁾ B. Rossi u. R. Boldrini, La Ricerca Scientifica **9** u. **10**, 1935. — ⁸⁾ J. C. Street u. R. T. Young, Phys. Rev. **47**, 572, 1935. — ⁹⁾ H. Carmichael, Proc. Roy. Soc. London (A) **154**, 223, 1935. — ¹⁰⁾ Siehe z. B. C. D. Anderson, Phys. Rev. **41**, 405, 1932; ebenda **44**, 406, 1933; P. Kunze, ZS. f. Phys. **80**, 559, 1933; P. M. S. Blackett u. G. P. S. Occhialini, Proc. Roy. Soc. London (A) **139**, 699, 1933.

wurden die drei Auslösezählrohre I, II und III in eine senkrechte Ebene gebracht und durch eine 7,5 cm dicke Bleischicht *Pb* getrennt. Bei jeder Koinzidenz zwischen diesen drei Zählrohren wurde ebenso wie früher in dem Multiplikationszählrohr *M* die Ionisation des die Koinzidenz hervorrufoenden Strahles gemessen. Da der Durchmesser des Multiplikationszählrohres merklich größer war als der Durchmesser der Auslösezählrohre,

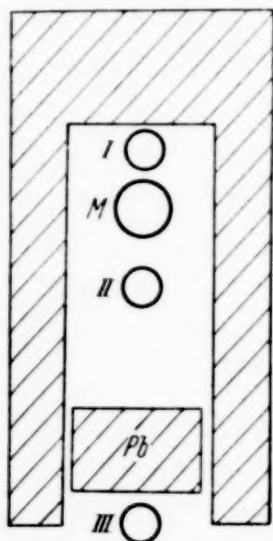


Fig. 3. Zählrohranordnung zur Messung des Ionisierungsvermögens der harten Primärstrahlen.

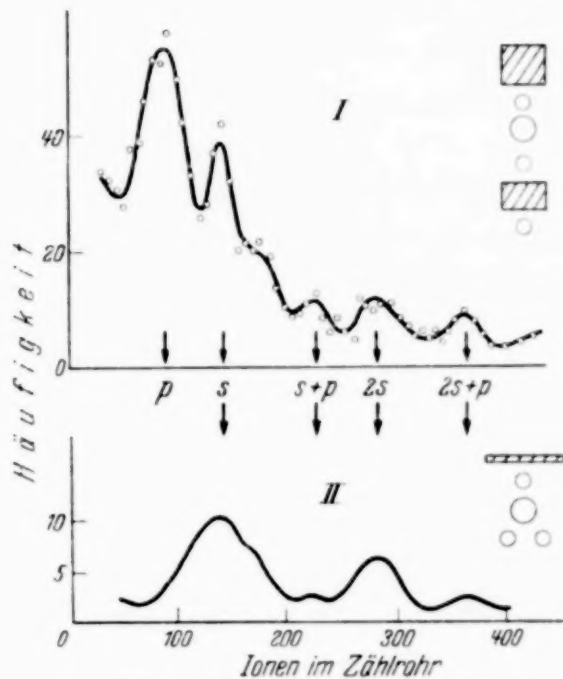


Fig. 4. Zum Ionisierungsvermögen der harten Primärstrahlen.

durchliefen alle registrierten Einzelstrahlen im Multiplikationszählrohr nahezu dieselbe Wegstrecke. Der starke seitliche Bleipanzern und auch die über den Zählrohren liegende Bleischicht hatte nur den Zweck, die Zahl der Einzelimpulse des Multiplikationszählrohres herabzusetzen und damit die Überlagerung einzelner Galvanometeraus schläge möglichst weitgehend zu verhindern.

Kurve I in Fig. 4 enthält das Ergebnis einer 70stündigen Meßreihe. Als Abszissen sind wiederum die im Multiplikationszählrohr beobachteten Ionenmengen, als Ordinaten ihre Häufigkeiten aufgetragen. Bei 90 Ionen zeigt sich ein deutliches Maximum (*a*), doch traten auch bei 140 und bei 280 Ionen weitere Maxima auf (*b* und *c*)¹⁾. Damit die verschiedenen Maxima

¹⁾ In meiner oben zitierten Arbeit wurde an Stelle der beiden Maxima *a* und *b* nur ein einziges Maximum gefunden. Daß dort die zwei Maxima nicht gesondert heraus traten, rührt von dem sehr geringen Beobachtungsmaterial her, das für jene Kurve zur Verfügung stand.

richtig gedeutet werden konnten, wurde bei genau derselben Empfindlichkeit der Apparatur eine weitere Meßreihe durchgeführt, bei der die drei Auslösezählrohre, wie in Fig. 1, in Dreiecksform angeordnet waren und darum nur Schauer registrierten, nicht aber einzelne Primärstrahlen. Die so gewonnene Kurve II der Fig. 4 unterscheidet sich stark von Kurve I. Das Maximum a bei 90 Ionen fehlt völlig, dafür sind an derselben Stelle wie bei Kurve I in Fig. 2, nämlich bei 140 und bei 280 Ionen, zwei deutlich ausgeprägte Maxima b' und d' vorhanden; sie fallen mit entsprechenden Maxima b und d der Kurve I zusammen. Wie bei den in Fig. 2 dargestellten Kurven sind die Maxima b' und d' einfachen und doppelten Schauerstrahlen zuzuschreiben. Da die Kurve I in Fig. 4 von etwa 120 Ionen ab praktisch parallel mit Kurve II verläuft, muß angenommen werden, daß von der in Fig. 3 gezeichneten Anordnung nicht nur harte Primärstrahlen, sondern manchmal auch Schauerstrahlen — teils einzelne, teils mehrere zusammen — erfaßt wurden. Danach sind also die Maxima b und d ebenso durch einzelne und doppelte Schauerstrahlen entstanden wie die Maxima b' und d' . Das Maximum a dagegen, das in Kurve II nicht erscheint, muß auf primäre Einzelstrahlen zurückgeführt werden. Die beiden kleinen Maxima c und c' bzw. c' und c' sind wohl dadurch entstanden, daß ein Primärstrahl in Begleitung von einem oder zwei Schauerstrahlen das Multiplikationszählrohr durchsetzte; ihre Abszissen sind gleich der Summe der Abszissen der Maxima a und b bzw. a und c . Die Bedeutung der verschiedenen Maxima ist unter Fig. 4 nochmal eingetragen, wo mit p ein harter Primärstrahl, mit s ein Schauerstrahl bezeichnet ist.

Aus Kurve I in Fig. 4 entnimmt man, daß bei der in Fig. 3 gezeichneten Anordnung etwa 45% der Dreifachkoinzidenzen durch einen einzelnen Primärstrahl und etwa 20% durch einen einzelnen Schauerstrahl entstanden waren; bei 25% der Koinzidenzen wurde das Multiplikationszählrohr von mehreren Strahlen durchsetzt¹⁾. Bei den restlichen 10% der Koinzidenzen zeigte das Multiplikationszählrohr nur einen unmerklich kleinen Impuls; sie waren zum Teil dadurch entstanden, daß ein Schauer aus dem Blei

¹⁾ Dieses Ergebnis scheint Messungen von B. Rossi u. G. Bottecchia, [Ric. Sci. **5** (1), 1934] und von A. Schwegler (ZS. f. Phys. **96**, 62, 1935) zu widersprechen. Diese Autoren waren zu dem Schluß gekommen, daß nur ein sehr geringer Teil der Primärstrahlen von Sekundärstrahlen begleitet ist. Der Widerspruch verschwindet jedoch, wenn man beachtet, daß in ihren Messungen Schauerstrahlen als Begleiter von Primärstrahlen nur dann erfaßt werden konnten, wenn sie in relativ großem Winkelabstand voneinander verliefen, während bei den vorliegenden Messungen ein Schauerstrahl selbst bei geringstem räumlichem Abstand vom Primärstrahl registriert wurde.

zeitlich der Zählrohre austrat und die Auslösezählrohre zum Ansprechen brachte, ohne gleichzeitig durch das Multiplikationszählrohr Strahlen hindurchzuschicken, zum Teil waren sie als „falsche Koinzidenzen“ anzusprechen.

Deutet man die Maxima der Kurve I in der oben angegebenen Weise, so errechnet sich für die harten Primärstrahlen ein Ionisierungsvermögen von rund 35 Ionenpaaren pro cm Luft unter Normalbedingungen. Es unterscheidet sich also erheblich von dem Ionisierungsvermögen der Schauerstrahlen, das nach Abschnitt 3 etwa 50 Ionen pro cm beträgt.

Um das Ergebnis dieser Messungen weiter zu sichern, wurden noch zwei Meßreihen bei derselben Zählrohranordnung, aber bei verändertem Gasdruck und veränderter Zählrohrspannung durchgeführt. Auch diese Kurven zeigten die beiden ersten Maxima an den erwarteten Stellen. Andeutungen der übrigen Maxima sind ebenfalls bei den entsprechenden Abszissenwerten vorhanden.

5. Ergänzende Messungen mit einer Doppelapparatur. Der folgende Versuch wurde unternommen, um die Ergebnisse des vorhergehenden Abschnittes zu prüfen. Wie Fig. 5 zeigt, wurden an Stelle des einen Multiplikationszählrohres M in Fig. 3 zwei Multiplikationszählrohre M_1 und M_2 übereinander angeordnet. Die Zählrohre I, II und III und die umgebenden Bleischichten hatten wiederum die schon in Abschnitt 4 beschriebene Aufgabe.

Jedes der zwei völlig gleich gebauten Multiplikationszählrohre M_1 und M_2 war über einen Proportionalverstärker mit einem Schleifengalvanometer verbunden; die Ausschläge der zwei Galvanometer wurden nebeneinander auf einen Filmstreifen projiziert. Zunächst wurde ein vorbereitender Versuch ausgeführt, um festzustellen, ob bei gleich großen Anfangsimpulsen die beiden Proportionalverstärker und Schleifengalvanometer auch wirklich gleich große Ausschläge ergaben. Zu diesem Zweck wurden die Impulse von nur einem Multiplikationszählrohr gleichzeitig auf beide Verstärker gegeben. Dabei zeigte sich, daß die beiden Verstärker wegen geringer Unterschiede in den Röhren nur dann genau gleich einzustellen waren, wenn ihre Empfindlichkeit nicht zu weit gesteigert wurde. Daher war es bei den folgenden Messungen notwendig, die Verstärker nicht auf höchste Empfindlichkeit einzustellen und dafür die nötige Gesamtverstärkung der Anfangsimpulse durch Erhöhung der Zählrohrspannung zu erreichen. Dann stimmten in der Tat bei sämtlichen Zählrohrimpulsen die Ausschlagsgrößen der beiden Galvanometer innerhalb einer sehr kleinen Meßfehlergrenze miteinander überein.

In jedem der zwei Multiplikationszählrohre wurde nun in der in Abschnitt 1 beschriebenen Weise die Ionisation derjenigen Strahlen bestimmt,

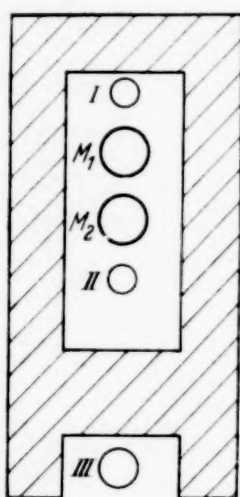


Fig. 5. Anordnung von zwei Multiplikationszählrohren zur Messung von koinzidierenden Ausschlägen.

die eine Koinzidenz zwischen den Zählrohren I, II und III herbeiführten. Betrachtet man die Verteilung der von diesen Strahlen herührenden Ausschläge für jedes der zwei Zählrohre gesondert, so zeigt sich in jedem Falle der in Fig. 4 dargestellte charakteristische Verlauf der Kurve. Faßt man diejenigen Ausschläge heraus, die in beiden Zählrohren koinzidierten und dabei innerhalb einer Streubreite von $\pm 15\%$ dieselbe Größe zeigten, so ergibt sich die in Fig. 6 dargestellte Verteilungskurve. Wie zu erwarten war, treten nur die beiden ersten Maxima hervor, die durch einzelne Primärstrahlen bzw. durch einzelne Schauerstrahlen verursacht wurden; waren

mehrere Strahlen in den Zählrohren wirksam, so zeigten die Ausschläge der beiden Galvanometer nur selten gleiche Größe, deshalb fällt die Kurve in dem Gebiet höherer Ionenzahlen rasch ab.

Die Zahl der Koinzidenzen, bei denen beide Galvanometerausschläge übereinstimmten, beträgt etwa 30% der Gesamtzahl. Man sollte annehmen,

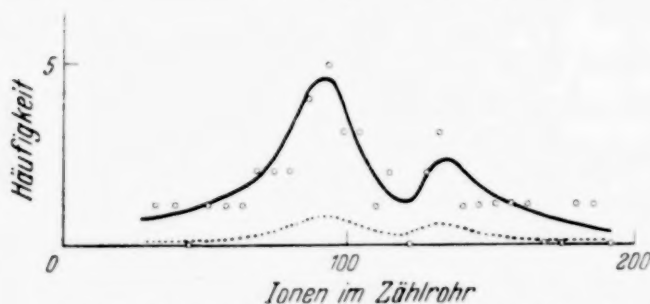


Fig. 6. Verteilung der koinzidierenden Ausschläge gleicher Größe.

daß zumindest dann, wenn die Rohre von einem einzelnen Strahl durchsetzt wurden, beide Galvanometer denselben Ausschlag zeigten; nach Abschnitt 4 hätte dies bei etwa 60% aller Koinzidenzen der Fall sein müssen. In Wirklich-

keit trat aber nur eine etwa halb so große Zahl von übereinstimmenden Ausschlägen auf. Da die Verstärker sicher einwandfrei arbeiteten, mußte die Ursache hierfür in den Zählrohren liegen. Diese Annahme bestätigten Versuche an α -Strahlen; sie zeigten, daß die Größe der Zählrohrimpulse bei gleich großer Primärlonisation einer Streuung unterworfen ist, und zwar von um so größerer Breite, je näher die Zählrohrspannung an der Auslösespannung liegt. Bei der Doppelapparatur lag die Spannung der Zählrohre aus dem oben erwähnten Grund nur etwa 200 Volt unterhalb des Auslöse-

bereiches, während bei den in den Abschnitten 2 bis 4 beschriebenen Meßreihen das Multiplikationszählrohr 450 Volt unterhalb der Auslösespannung arbeitete, was einen etwa sechsmal kleineren Multiplikationsfaktor bedeutete. Bei der Doppelapparatur kann also die relativ geringe Anzahl von koinzidierenden Ausschlägen mit gleicher Größe sehr wohl auf die größere Streuung der Zählrohrimpulse zurückgeführt werden.

Es ist naheliegend, sich zu überlegen, inwieweit bei der obigen Meßreihe zwei koinzidierende Ausschläge rein zufallsmäßig innerhalb der angegebenen Fehlergrenze von $\pm 15\%$ gleich groß ausfallen können. Die unter dieser Bedingung zu erwartende Verteilungskurve ist in Fig. 6 gestrichelt eingezeichnet. Diese Kurve liegt so weit unterhalb der tatsächlich gemessenen Kurve, daß der systematische Zusammenhang zwischen koinzidierenden Ausschlägen gleicher Größe als sichergestellt angesehen werden kann. Die Messungen mit der Doppelapparatur zeigen daher erneut, daß die schon in Abschnitt 4 ausgesprochene Deutung zutreffend ist, daß also den ersten beiden Maxima der Kurve I in Fig. 4 einzelne Primärstrahlen bzw. einzelne Schauerstrahlen zugrunde liegen, und daß das Ionisierungsvermögen der Primärstrahlen nur zwei Drittel von dem der Schauerstrahlen beträgt.

6. Schlußbemerkung. Aus Untersuchungen mit der Wilson-Kammer (l. c.) hat man die Überzeugung gewonnen, daß die Schauer aus raschen Elektronen und Positronen bestehen. Vom Wesen der harten Primärstrahlung besitzt man dagegen noch keine sichere Kenntnis. Bei sehr hohen Energien wird nach theoretischen Untersuchungen von Bethe¹⁾ das Ionisierungsvermögen von Protonen etwas niedriger als das von Elektronen. Das in der vorliegenden Arbeit gewonnene Resultat steht im Einklang mit den Betheschen Ergebnissen, falls die harte Primärstrahlung aus Protonen besteht.

Die Messungen zu der vorliegenden Arbeit wurden in den Jahren 1935 bis 1937 im Physikalischen Institut der Universität Tübingen und im Physikalischen Institut der Technischen Hochschule Charlottenburg durchgeführt. Herrn Prof. Dr. H. Geiger, der die Messungen mit großem Interesse verfolgte, bin ich zu größtem Dank verpflichtet. Auch Herrn Dr. habil. O. Haxel und Herrn Dr. H. Volz danke ich für viele Ratschläge. Die Apparate stammten zum größten Teil aus Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

¹⁾ H. Bethe, ZS. f. Phys. **76**, 293, 1933.

Über das Spektrum von HCN im photographischen Ultrarot.

Von **Einar Lindholm** in Stockholm.

(Eingegangen am 24. Dezember 1937.)

Das infrarote Rotationsschwingungsspektrum von HCN ist bei großer Schichtdicke in großer Dispersion aufgenommen worden. Fünf neue Banden sind entdeckt worden. Zwei von diesen sind hohe Überschwingungen und die drei anderen haben eine angeregte Querschwingung als unteren Zustand und sind mit den bei Acetylen beobachteten Banden ohne Intensitätswechsel analog. Neue Konstanten in der Kernschwingungsformel sind berechnet.

Um zu prüfen, ob die Ergebnisse einer Arbeit über das Rotationsschwingungsspektrum des Acetylens, die der Verfasser zusammen mit Funke ausgeführt hat¹⁾, mit den Verhältnissen bei anderen stabförmigen, mehratomigen Molekülen im Einklang sind, ist das photographisch zugängliche infrarote Spektrum von HCN einer eingehenden Untersuchung unterworfen worden. Die Banden von Acetylen können in drei Typen eingeteilt werden²⁾. Beim HCN sind früher im photographischen Gebiet nur Banden bekannt, die den Banden des Typus 1 beim C_2H_2 entsprechen³⁾. Diese Arbeit beabsichtigte, durch Verwendung größtmöglicher Schichtdicke und Dispersion, Banden, die den beiden anderen Typen entsprechen, zu finden. Dies ist auch insofern gelungen, als drei Banden des Typus 3 gefunden wurden. Dagegen sind keine Banden vom Typus 2 mit intensivem Q -Zweig beobachtet worden. Dies ist jedoch mit den Ergebnissen beim C_2H_2 in Übereinstimmung, denn auch dort sind diese Banden sehr schwach.

Experimentelles. Die Aufnahmen sind in einem 6,5 m-Konkavgitter mit der Dispersion $1,8 \text{ Å/mm}$ zwischen 5900 und 10500 Å aufgenommen worden. Die Absorptionsstrecke war bei 6000 bis 7000 Å 55 m, bei 7000 bis 9000 Å 41 m und bei 10400 Å 14 m. Die Drucke waren 250 und 580 mm. Die verwendete Apparatur ist früher beschrieben worden¹⁾. Der Cyanwasserstoff wurde von Kahlbaum in Ampullen geliefert.

Die neuen Banden sind außerordentlich schwach und konnten erst durch zweimaliges Kopieren auf harte Platten, durch darauffolgende zwei-

¹⁾ G. W. Funke u. E. Lindholm, ZS. f. Phys. **106**, 518, 1937. — ²⁾ G. W. Funke, ebenda **99**, 341, 1936. — ³⁾ A. Adel u. E. F. Barker, Phys. Rev. **45**, 277, 1934; G. Herzberg u. J. W. T. Spinks, Proc. Roy. Soc. London (A) **147**, 434, 1934; R. M. Badger u. J. L. Binder, Phys. Rev. **37**, 800, 1931.

fache Vergrößerung und durch Aufeinanderlegen zweier identischer Filme gemessen werden. Die Linien wurden mit einer Spitze angezeichnet und diese Marken gemessen. Die Meßgenauigkeit beträgt bei λ 10448 etwa $0,05 \text{ cm}^{-1}$ und bei den anderen Banden etwa $0,1 \text{ cm}^{-1}$. Die Daten der Banden findet man in Tabelle 1a und 1b.

Tabelle 1a. Wellenzahlen der Bandenlinien.

<i>J</i>	7961 Å		8608 Å		10448 Å	
	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>
0						
1	12 554,57					9574,19
2					9562,60	77,11
3	48,36	12 568,31		11 624,57	58,90	
4	44,96	71,09	11 601,19	27,06		82,40
5			11 597,92		53,11	84,94
6	37,96	75,43		31,3	49,89	
7	34,91				46,44	89,98
8		80,25	87,29			92,34
9	27,75		83,64	38,43	39,53	
10	23,94	84,27	79,99	40,16	36,02	96,78
11	20,49				32,54	99,08
12	16,36		72,49		28,75	
13	12,29		68,38			9603,34
14	08,27				21,43	
15	04,15				17,46	07,14
16	12 499,74				13,59	
17	95,55				09,64	
18	90,94				06,1	
19	86,35				01,1	

Tabelle 1b. Wellenzahlen der Bandenlinien.

<i>J</i>	6428 Å		6814 Å		<i>J</i>	6428 Å		6814 Å	
	<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>		<i>P</i>	<i>R</i>	<i>P</i>	<i>R</i>
0		15 554,72		14 673,2	15	15 495,80		14,7	
1	15 549,60	57,47		75,7	16	91,43		10,1	
2	46,14	60,32	14 664,3	78,7	17	86,66		05,4	
3	43,05	62,93	61,5	81,6	18	82,17		00,9	
4	39,54	65,50	58,7	84,0	19	77,14	14 596,1		
5	36,21	67,77	54,4	86,0	20	72,37		90,6	
6	32,61	69,85	51,5	88,0	21	67,44		84,0	
7	29,14	71,91	47,7	90,4	22	61,99		79,7	
8	25,29	74,12	44,4		23	56,13		74,2	
9	21,36	76,06	40,4	93,6	24			68,4	
10	17,50	77,68	36,5		25	45,08		63,0	
11	13,31		31,4	97,1	26			57,0	
12	09,22		27,7	99,0	27				
13	04,82		23,2		28			46,4	
14	00,64		19,0						

Kernschwingungsanalyse. Der Verfasser hat oben angedeutet, daß drei Banden des Typus 3 gefunden sind. Bei Acetylen war es leicht, solche Banden von den anderen beiden Bandentypen zu unterscheiden, weil Typus 3 keinen Intensitätswechsel zeigte. Bei HCN kann man dieses Kriterium nicht benutzen, weil keine Banden Intensitätswechsel haben. Für die hier gegebene Deutung spricht, daß solche Banden in Analogie mit den Verhältnissen beim C_2H_2 und C_2HD an der langwelligen Seite starker Banden vom Typus 1 zu erwarten sind. Auch die Größe des unten berechneten B -Wertes stützt diese Deutung. Es ist jedoch nicht möglich gewesen, die Linien wie beim Acetylen in zwei Komponenten aufzulösen, was wegen der Breite und Schwäche der Linien leicht erklärlich ist.

Also entsprechen die Banden bei λ 10448, 8608 und 7961 den Übergängen $0, 1, 3, 1 \rightarrow 0, 1, 0, 1$, $1, 1, 3, 1 \rightarrow 0, 1, 0, 1$ und $0, 1, 4, 1 \rightarrow 0, 1, 0, 1$, wobei wir dieselben Bezeichnungen wie Adel und Barker verwenden.

Die Banden bei λ 6428 und 6814 sind die Überschwingungen $0, 0, 5, 0$ und $1, 0, 4, 0$.

Die Bande $0, 0, 5, 0$ ist wichtig, weil man von der Nullage dieser Bande sicher feststellen kann, daß die Kernschwingungsformel von Adel und Barker durch einen Term dritten Grades vervollständigt werden muß (Herzberg und Spinks l. c.). Man erhält also:

$$E_{\text{vib.}} = v_1 V_1 + v_2 V_2 + v_3 V_3 + x_{11} V_1^2 + x_{22} V_2^2 + x_{33} V_3^2 + y_{333} V_3^3 \\ + x_{11} l^2 + x_{12} V_1 V_2 + x_{13} V_1 V_3 + x_{23} V_2 V_3 + \text{konst.}$$

Die Banden im photographischen Gebiet nebst der Bande bei 4994 cm^{-1} (Adel und Barker l. c.) erlauben eine genaue Bestimmung aller Konstanten außer v_2 , x_{22} und x_{11} :

$$v_1 = 2041.0, \quad x_{11} = 51.8, \\ v_3 = 3368.593, \quad x_{33} = -55.477, \quad y_{333} = 0.768, \\ x_{12} = -3.7, \quad x_{13} = -14.7, \quad x_{23} = -19.6.$$

Als Adel und Barker die Konstanten in der Kernschwingungsformel berechneten, waren nur zwei Banden im photographischen Gebiet bekannt. Jetzt, wo gute Messungen an vielen Banden in diesem Gebiet vorliegen, ist es natürlich, die Konstanten neu zu berechnen. Denn teils sind die Messungen der Nullagen in diesem Gebiet viel genauer als im Thermogebiet, teils wird die Konstantenbestimmung genauer, wenn man hohe Überschwingungen verwendet.

Die Werte unter $\nu_{\text{ber.}}$ in Tabelle 2 sind mit diesen Konstanten berechnet. Man erhält eine gute Übereinstimmung auch mit den Banden im Thermogebiet.

Rotationsstruktur. Um einen genauen B -Wert des Normalzustandes zu erhalten, sind die Banden λ 10380, 8563 und 7912 gemessen worden, wobei sich $B'' = 1,4779$ und $D'' = 2,9 \cdot 10^{-6}$ ergab.

Um einen B -Wert des Zustandes $0, 1, 0, 1$ zu erhalten, ist die Bande bei λ 10448, welche die stärkste der neuen Banden ist, mit der von Funke¹⁾ verwendeten Bandenanalysemethode analysiert worden. Man muß dabei auf D , das im oberen und unteren Zustand als gleich groß angenommen wird, Rücksicht nehmen dadurch, daß man zu den gemessenen P -Linien $+ DJ^3$ addiert und von den R -Linien $- D(J+1)^3$ subtrahiert. Dabei ist $B'' = 1,4784$ erhalten worden. Also ist dieser B -Wert größer als der B -Wert des Normalzustandes. Analog verhalten sich ja auch die beiden ähnlichen Moleküle C_2H_2 und CO_2 . Dies Ergebnis stimmt außerdem mit den Messungen an der Bande $0, 1, 0, 1 - 0, 0, 0, 0$ bei 14μ überein. Die Form des Q -Zweiges²⁾ zeigt nämlich, daß der B -Wert des oberen Zustandes größer ist als der des unteren Zustandes. Aber wenn man versucht, aus den Messungen der Linien dieser Bande³⁾ den B -Wert des oberen Zustandes unter Berücksichtigung des B -Wertes des Normalzustandes zu berechnen, erhält man einen B -Wert, der kleiner als 1,4779 ist. Dies zeigt, daß diese weit im Infrarot liegenden Messungen nicht völlig zuverlässig sind. Das Ergebnis von Bartunek und Barker, $B' = B'' = 1,476$, kann natürlich nicht richtig sein.

Tabelle 2. Die Banden im photographischen Gebiet von HCN.

λ	Übergang	$\nu_{\text{beob.}}$	$\nu_{\text{ber.}}$	$B_{\text{beob.}}$	$B_{\text{ber.}}$	D
6428	0, 0, 5, 0—0, 0, 0, 0	15 552,04	15 552,04	1,423	1,422	
6814	1, 0, 4, 0—0, 0, 0, 0	14 670,7	14 669,9	1,423	1,425	
7912	0, 0, 4, 0—0, 0, 0, 0	12 635,89	12 635,89	1,4343	1,4343	$3,3 \cdot 10^{-6}$
7961	0, 1, 4, 1—0, 1, 0, 1	12 557,48	12 557,65	1,435	1,435	
8563	1, 0, 3, 0—0, 0, 0, 0	11 674,38	11 675,9	1,4366	1,4366	$3,3 \cdot 10^{-6}$
8608	1, 1, 3, 1—0, 1, 0, 1	11 613,5	11 613,5	1,436	1,437	
10380	0, 0, 3, 0—0, 0, 0, 0	9 627,22	9 627,22	1,4458	1,4458	$2,8 \cdot 10^{-6}$
10448	0, 1, 3, 1—0, 1, 0, 1	9 568,53	9 568,53	1,4467	1,4464	
11600	1, 0, 2, 0—0, 0, 0, 0	8 585,6	8 584,8	1,4471	1,4477	

¹⁾ G. W. Funke, ZS. f. Phys. **99**, 341, 1936. — ²⁾ K. N. Choi u. E. F. Barker, Phys. Rev. **42**, 777, 1932, Fig. 1. — ³⁾ P. F. Bartunek u. E. F. Barker, Phys. Rev. **48**, 516, 1935.

Die in Tabelle 2 unter $B_{\text{ber.}}$ angegebenen Werte sind mit folgender Formel berechnet:

$$B = B_e - \sum_i [\alpha_i (v_i + \frac{1}{2}) + \beta_i (v_i + \frac{1}{2})^2].$$

Die Konstanten sind: $B_e = 1,4872$, $\alpha_1 = 0,0092$, $\alpha_2 = -0,0006$, $\alpha_3 = 0,0099$, $\beta_3 = 0,0002$, $\beta_1 = \beta_2 = 0$.

Die Übereinstimmung muß als sehr gut bezeichnet werden.

Herrn Prof. E. Hulthén, der die Apparatur zur Verfügung gestellt hat, danke ich für freundliches Interesse und wertvolle Diskussionen. Herrn Dozent G.W. Funke, der diese Arbeit angeregt hat, sage ich meinen herzlichsten Dank.

Stockholm, Physikalisches Institut der Hochschule, Dezember 1937.

(Aus dem Forschungsinstitut der AEG.)

Über die „Phasenfokussierung“ bei der Elektronenbewegung in schnellveränderlichen elektrischen Feldern.

Von **E. Brüche** und **A. Recknagel** in Berlin.

Mit 12 Abbildungen. (Eingegangen am 27. Dezember 1937.)

Die Laufzeitercheinungen, die bei der Elektronenbewegung in schnellveränderlichen Feldern auftreten, insbesondere die räumliche Zusammendrängung bzw. Auseinanderziehung eines ursprünglich gleichmäßigen Elektronenstroms wird in Analogie zu den optischen Fokussierungsvorgängen dargestellt. Nach Einführung des Begriffs der „Phasenfokussierung“ wird diese mit der Richtungsfokussierung verglichen. Es läßt sich auch hier von „Brechungsindex“, „Hauptebenen“, „Linsenformel“ usw. sprechen; die Gesetze der Phasenfokussierung werden zusammengestellt.

1. Problemstellung. Bei der Bewegung von Elektronen in elektrischen Feldern, die sich während des Elektronendurchganges bereits merklich ändern, treten die „Laufzeitercheinungen“ auf. Sie zeigten sich zunächst in der Anwendungsgrenze von Elektronengeräten bei Übergang zu Hochfrequenz und sind dann auch zum Bau neuartiger Geräte ausgenutzt worden. So beruhen auf ihnen der Pendelvervielfacher zur Verstärkung eines Elektronenstromes (Multiplier), der Vielfachbeschleuniger zur Erzeugung sehr energiereicher Ladungsträger (Cyklotron usw.) und dessen Umkehrung der Vielfachverzögerer zur Erzeugung hochfrequenter Schwingungen (Barkhausen-Kurz-Röhre, Magnetron usw.).

Bei der theoretischen Behandlung der Erscheinungen in Hochfrequenzfeldern wird der erste Schritt darin bestehen, einen einzelnen Ladungsträger in seiner Bewegung zu betrachten und z. B. auszurechnen, ob ein gewünschter Effekt erzielt werden kann, und welche Bedingungen zwischen Frequenz, Ausgangsphase usw. erfüllt sein müssen, um maximale Wirkung zu erhalten. So sieht man z. B. für den Pendelvervielfacher ohne weiteres, daß das Elektron bei beginnendem Feldanstieg starten und bei wieder verschwundenem Feld auf der gegenüberliegenden Platte eintreffen muß, soll der Vorgang wiederholbar sein. Der zweite Schritt bei der Behandlung besteht in der Klärung der Frage, was die Elektronen tun, die in anderer Phase gestartet sind. Diese Elektronen tragen unter Umständen nicht nur nichts zu den gewünschten Effekten bei, sondern können diesen Effekten, wie z. B. der Schwingungsanregung, sogar entgegenwirken.

Es ergeben sich so die Forderungen, einerseits die falschphasigen Elektronen auszuschneiden, andererseits die Elektronenkonzentration in der richtigen Phase zu erhöhen. Diese Sortierungsvorgänge, die man bei der Schwingungsanregung als Anoden- und Phasenausortierung bezeichnet hat, sind für die Funktion der Laufzeitgeräte von grundsätzlicher Bedeutung. In den Laufzeitgeräten treten sie in gewissem Maße spontan auf. Man spricht davon, daß sich Elektronen in richtiger Phase zu Verdichtungen zusammenballen, daß sie pendelnde Ratanladungswolken bilden bzw. sich zu gemeinsamem Tanz ordnen¹⁾. Der Versuch, die Aussortierungsvorgänge bewußt zu lenken oder doch zu beeinflussen, scheint einer der Wege zu sein, die Arbeitsweise und den Wirkungsgrad der Laufzeitgeräte zu verbessern.

Die Zusammenziehung der Elektronen bestimmter Phase zu einer Wolke und die Zerstreuung bei anderen Phasen erinnert an die Wirkung einer Sammel- und Zerstreuungslinse auf ein Strahlenbündel. Es liegt daher nicht fern, dieser formalen Analogie nachzugehen, um in dieser Richtung nach einfachen Gesichtspunkten für die Behandlung der Elektronenbewegung in schnellveränderlichen Feldern zu suchen. Wir werden sehen — was nachher selbstverständlich erscheint, worauf aber unseres Wissens bisher nicht hingewiesen wurde²⁾ —, daß sich die optische Betrachtung sinngemäß auch auf dieses Gebiet übertragen läßt. Dazu müssen wir uns nur ebenso wie in der Optik davon frei machen, die *gesamte* Strahlung einer Strahlenquelle gleichzeitig betrachten zu wollen, sondern müssen uns zunächst bewußt auf kleine Aperturen (kleine Phasenunterschiede) beschränken.

Dieser Gedankengang und seine theoretische Begründung ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Wir werden finden, daß ein elektrisches Hochfrequenzfeld auf eine „kurze Reihe von Elektronen“ entsprechend zu wirken vermag, wie ein statisches Feld auf ein „enges

¹⁾ Über diese Fragen und die Literatur vgl. man zusammenfassende Darstellungen, z. B. H. E. Hollmann, Physik und Technik der ultrakurzen Wellen, Berlin 1936. — Besonders hingewiesen sei auf die Arbeiten von H. G. Möller, ZS. f. Hochfrequenztechnik **34**, 201, 1929. ENT **7**, 293, 411, 1930. — ²⁾ Kürzlich (ZS. f. Hochfrequenztechn. **50**, 203, 1937) hatten wir bereits diese Betrachtungen über die Phasenfokussierung erwähnt, zu denen uns eine Untersuchung von Henneberg, Orthuber und Steudel (ZS. f. techn. Phys. **17**, 116, 1936) angeregt hat. Unser Hinweis wurde leider falsch verstanden und kritisiert (ZS. f. Hochfrequenztechn. **50**, 205, 1937) indem von Hollmann und Thoma darauf hingewiesen wurde, daß es sich bei der Phasenfokussierung „grundsätzlich um nichts anderes handelt, als um die sinngemäße Übertragung der Möllerschen Phasenausortierung“ und „Anodenausortierung“ auf den selbstschwingenden Sekundärelektronen-Vervielfacher“. Wieweit diese Stellungnahme das Richtige getroffen hat, wird der Leser leicht selbst beurteilen können.

„Bündel von Elektronen“. Die Linsenformel der geometrischen Optik finden wir bei der Phasenfokussierung wieder.

1. Analogie zur Richtungsfokussierung.

2. Phasenfokussierung einer kurzen Reihe. In Fig. 1a ist ein optischer bzw. elektronenoptischer Strahlengang gezeichnet. Ein paralleles Strahlenbündel von Elektronen, das durch die Blende I definiert werde, treffe

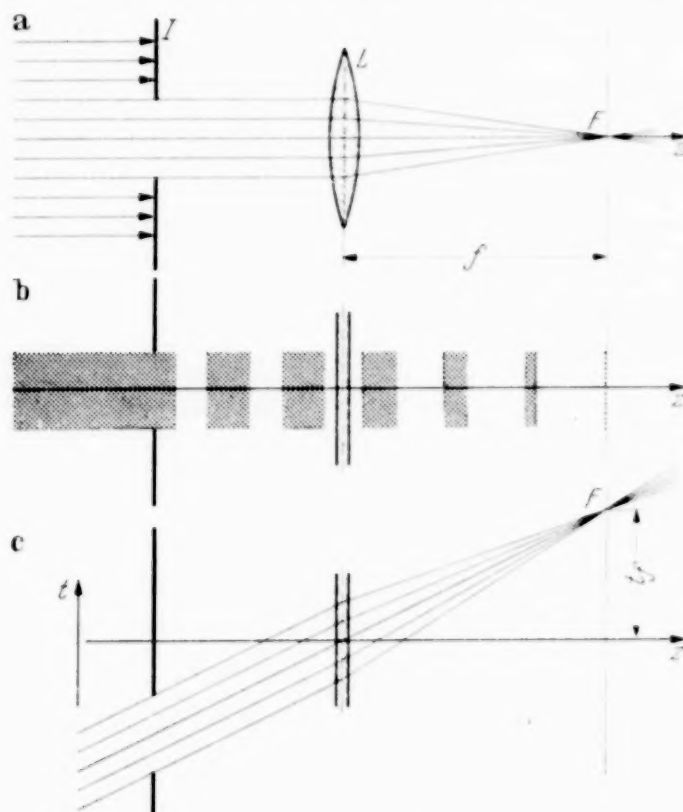


Fig. 1. Analoges Strahlenverlauf a) bei Richtungs- und b) und c) bei Phasenfokussierung (paralleler Strahlengang).

die Linse L (statisches elektrisches Feld). In dem Brennpunkt F werden die Strahlen des Bündels fokussiert. Diesem Strahlengang ist in Fig. 1b der uns interessierende Fall gegenübergestellt. Eine Folge von Elektronen gleicher Geschwindigkeit komme aus dem Unendlichen. Aus dieser Folge schneide eine Blende I — z. B. ein idealer photographischer Verschuß — eine in ihrer Länge definierte „Reihe“ von „äquisequenzen“ Elektronen aus, wobei äquisequent analog zu äquidistant eine Aufeinanderfolge der Elektronen in gleichen Zeitabständen bezeichnen soll. Die Zeit, die diese Reihe braucht, um an einem Beobachter vorbeizuziehen, werde als ihre „Apertur“ bezeichnet. Die Reihe gelange nun in ein zeitlich veränderliches, wenig ausgedehntes Feld L . Durch dieses Feld sollen die Elek-

tronen so in ihrer Geschwindigkeit beeinflußt werden, daß sie gleichzeitig zu dem „Treffpunkt“ F gelangen, dessen Koordinaten die Treffweite f und die Treffzeit t_f genannt sein mögen. Den Vorgang selbst wollen wir „Phasenfokussierung“ nennen¹⁾.

Deutlicher als in Fig. 1 b sieht man den Vorgang, wenn man die Elektronenbewegung in einem Raum-Zeit-Diagramm (graphischer Fahrplan) darstellt. Den ankommenden Elektronen entspricht in Fig. 1 c eine Schar paralleler Geraden, deren Neigung zur t -Achse die Geschwindigkeit der Elektronen gibt. Durch das Feld L wird die Neigung der Geraden, d. h. die Elektronengeschwindigkeit so geändert, daß sich die Geraden in dem Punkte F treffen. Im gezeichneten Falle treten die Elektronen so in das Feld ein, daß das mittlere Elektron der Reihe, das Bezugslektron, unbeeinflußt hindurchgeht, während die früher eintreffenden Elektronen Verzögerungen, die später eintreffenden Beschleunigungen erfahren.

Der weiteren Betrachtung legen wir fürs erste eine Doppelschicht mit einem zeitlich veränderlichen Potentialsprung zugrunde. In Fig. 1 c müßte die Potentialdifferenz von verzögernden zu beschleunigenden Werten übergehen.

Da wir nur sehr kleine Aperturen betrachten wollen, können wir jede sich zeitlich ändernde Potentialdifferenz an der Doppelschicht durch eine lineare Funktion der Zeit annähern. Legen wir nun diesen zeitlich linearen Anstieg des Potentials an der Schicht zugrunde, und prüfen wir, ob dabei Fokussierung auftritt.

Das Bezugslektron geht mit der Geschwindigkeit v zur Zeit Null durch die Doppelschicht hindurch. Ein späteres Elektron der Reihe, das mit dem Zeitunterschied Δt gegen das Bezugslektron auf die Doppelschicht trifft, findet die Potentialdifferenz $\Delta u = \frac{du}{dt} \Delta t$ an der Schicht vor. Die neue Geschwindigkeit folgt aus dem Energiesatz zu:

$$w^2 = v^2 + \frac{du}{dt} \frac{2e}{m} \Delta t = v^2 + 2D \Delta t,$$

wobei also mit

$$mD = \frac{d}{dt} \left(\frac{mv^2}{2} \right) = \frac{d}{dt} (eU) \quad (1)$$

die Änderung der kinetischen Energie in der Zeiteinheit verstanden ist.

¹⁾ Bei der weitgehenden Analogie, die wir noch im einzelnen kennenlernen werden, lag es nahe, die optischen Bezeichnungen zu übertragen. Wegen der Verwechslungsmöglichkeit bei gleichzeitiger Betrachtung von Richtungs- und Phasenfokussierung haben wir jedoch die optischen Bezeichnungen sinngemäß abgeändert.

Rechnet man nun den Weg aus, den ein Elektron zur Zeit t hinter der Doppelschicht zurückgelegt hat, so findet man bis auf Glieder zweiten Grades:

$$\begin{aligned} z = w(t - \Delta t) &= v \left(1 + \frac{D}{v^2} \Delta t \right) t \left(1 - \frac{\Delta t}{t} \right) \\ &= vt \left[1 + \Delta t \left(\frac{D}{v^2} - \frac{1}{t} \right) \right]. \end{aligned}$$

Dieser Weg ist in erster Näherung unabhängig von Δt für

$$\frac{1}{t_f} = \frac{D}{v^2}. \quad (2a)$$

Zu dieser Zeit, der Treffzeit t_f , haben also die Elektronen der Reihe sich getroffen. Sie haben dabei die Treffweite $f = v \cdot t_f$ zurückgelegt:

$$\frac{1}{f} = \frac{D}{v^3}. \quad (2b)$$

Damit ist gezeigt, daß bei dem zugrunde gelegten Potentialsprung der einfache Ansatz zeitlich linearen Anstiegs der Potentialdifferenz Phasenfokussierung ergibt. Die Verhältnisse liegen also ähnlich wie bei der Richtungsfokussierung, so daß man unter Betonung der Analogie und Spezialisierung auf den Fall des symmetrischen räumlichen bzw. zeitlichen Potentialverlaufs sagen kann: Wie jedes rotationssymmetrische Potentialfeld im Bereich, in dem es durch Kugelflächen angenähert werden kann, Richtungsfokussierung ergibt (Gaußsche Dioptrik), so ergibt jedes zeitlich sich ändernde Potential an unserer Doppelschicht in dem Bereich, in dem es durch eine Gerade angenähert werden kann, Phasenfokussierung für eine Reihe, deren Bezugselektron ohne Geschwindigkeitsänderung durch die Doppelschicht geht.

3. Linsenformel. Nachdem nachgewiesen ist, daß der Effekt der Phasenfokussierung bei einer kurzen Reihe von Elektronen einheitlicher Geschwindigkeit, die einem Bündel paralleler Elektronenstrahlen entspricht, wirklich eintritt, soll nun eine „divergente Reihe“ entsprechend einem divergenten Strahlenbündel betrachtet und nach der Gültigkeit einer der Linsenformel entsprechenden Beziehung gefragt werden.

In Fig. 2a und b sind wieder die einander entsprechenden Strahlengänge unter der Annahme gegenübergestellt, daß die Elektronenquellen im Endlichen liegen. Fig. 2c zeigt die Darstellung des Bewegungsvorganges im t/z -Diagramm. Die von der Quelle A zu einem bestimmten Augenblick startenden Elektronen verschiedener Geschwindigkeit entwickeln sich zu einer räumlich und zeitlich, mit Näherkommen an das Feld L länger werdenden Reihe. Die Beeinflussung durch das Wechselfeld soll jetzt

so erfolgen, daß die Wiedervereinigung der Reihe im Punkte B stattfindet. A heiße Startpunkt, B Zielpunkt. Ihre Entfernungen vom Felde seien die Startweite a und die Zielweite b . Die zugehörigen Zeiten mögen Startzeit t_a und Zielzeit t_b genannt werden.

Von den Elektronen, die gleichzeitig vom Startpunkt mit etwas *verschiedenen* Geschwindigkeiten ausgehen, wird wieder nur das Bezugselektron

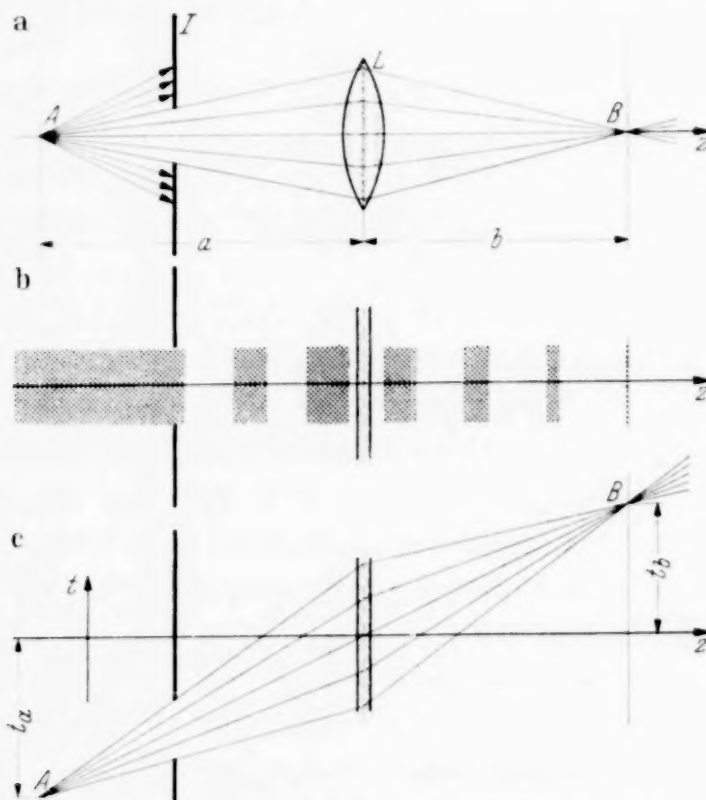


Fig. 2. Analoger Strahlenverlauf a) bei Richtungs- und b) und c) bei Phasenfokussierung (divergenter Strahlengang).

unbeeinflusst durch das Wechselfeld hindurchgehen. Ein Elektron der etwas kleineren Geschwindigkeit $w_a = v - \Delta v$ trifft um Δt später ein. Die Startweite läßt sich für die beiden Elektronen schreiben:

$$a = v t_a = (v - \Delta v) (t_a + \Delta t),$$

woraus unter Vernachlässigung von Gliedern zweiten Grades folgt:

$$\Delta t = + \frac{a}{v^2} \Delta v.$$

Die erhöhte Geschwindigkeit des langsameren Elektrons nach Durchgang durch das Feld folgt wieder aus dem Energiesatz:

zu

$$w_b^2 = w_a^2 + 2 D \Delta t$$

$$w_b = v \left[1 - \frac{\Delta v}{v} + \frac{D}{v^2} \frac{a}{v^2} \Delta v \right].$$

Der Weg, der zur Zeit t nach Durchlaufen des Feldes zurückgelegt ist, wird damit:

$$z = w_b(t - \Delta t) = vt \left[1 - \frac{\Delta v}{v} a \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{vt} - \frac{D}{v^3} \right) + \dots \right].$$

Dieser Weg ist in erster Näherung unabhängig von Δv , wenn die runde Klammer Null ist, woraus mit $b = v \cdot t_b$ folgt:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{D}{v^3}. \quad (3a)$$

Wir erhalten also, da die rechte Seite der Gleichung nach (2b) die reziproke Treffweite darstellt, die Linsenformel:

$$\frac{1}{a} + \frac{1}{b} = \frac{1}{f} \quad (3b)$$

oder bei Umschreibung auf Zeiten:

$$\frac{1}{t_a} + \frac{1}{t_b} = \frac{1}{t_f}. \quad (3c)$$

Wir stellen demnach fest, daß jedes Wechselfeld der vorausgesetzten Art auf eine kurze Reihe von Elektronen phasenfokussierend wirkt, wobei eine der Linsenformel entsprechende Beziehung Gültigkeit hat¹⁾.

Allerdings darf uns die Gültigkeit der Linsenformel eigentlich nicht verwundern, nachdem die Fokussierung nachgewiesen ist. Ebenso wie in der Optik bedarf es zu ihrer Gültigkeit keiner neuen physikalischen Er-

scheinung mehr. Maßgebend ist in der Optik allein die Tatsache, daß die Richtungsänderung der Lichtstrahlen (im einfachsten Falle der Einzellinse) linear abhängig ist von der Achsenentfernung, in der die Linse getroffen wird. Entsprechend ist im t/z -Diagramm, wo wir die Verhältnisse am einfachsten übersehen, die Neigungsänderung der Geraden gegenüber dem

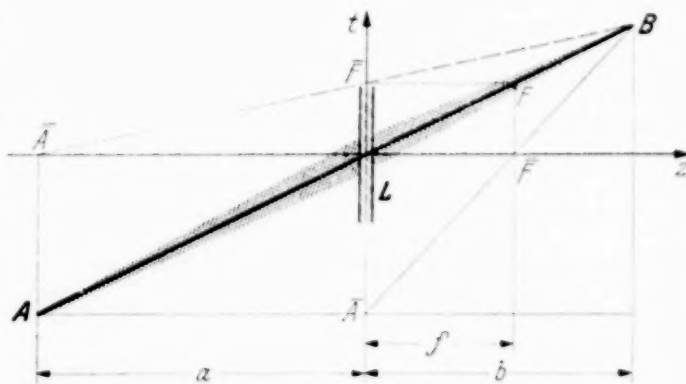


Fig. 3. Zur Konstruktion des Zielpunktes.

¹⁾ In Wirklichkeit ist der Nachweis bisher erst für „symmetrischen“ Durchgang der Reihe erbracht. Den unsymmetrischen Durchgang, der dem Durchgang eines engen Bündels außerhalb der Mitte bei einer Linse entspricht, werden wir in Abschnitt 5 gesondert behandeln.

Mittelstrahl linear abhängig von der Zeitdifferenz, mit der die „Strahlen“ auf das Feld treffen. Sie ist dagegen in beiden Fällen unabhängig von der Neigung der Strahlen selbst.

Da das Linsengesetz gilt, können wir auch einfache geometrische Konstruktionen des Zielpunktes vornehmen. Da aus der Linsenformel $a: (a + b) = f: b$ folgt, braucht man zur Ermittlung des Zielpunktes nur A nach \bar{A} und F nach \bar{F} zu projizieren, um dabei den gesuchten Zielpunkt B als Schnittpunkt der Geraden $\bar{A}\bar{F}$ und $A\bar{F}$ zu finden. Nach dem Linsengesetz für Zeitwerte kann dieselbe Konstruktion natürlich auch mit den Projektionen \bar{A} und F durchgeführt werden (Fig. 3).

II. Eigenarten der Phasenfokussierung.

4. *Treffweitenkurve.* Nachdem im vorigen Abschnitt die Analogien der Phasenfokussierung zur Richtungsfokussierung deutlich zutage getreten sind, soll jetzt nach den

Unterschieden gefragt und geprüft werden, wie weit die Analogie ins einzelne geht. Als erstes müssen wir dabei die „Treffweitenkurve“ betrachten, die hier im Gegensatz zur Optik eine grundsätzliche Rolle spielt, und deren Analogon wir in gewisser Weise in Fehlererscheinungen der optischen Linse sehen können.

Betrachten wir dazu zwei äquisequente Reihen von Elektronen, die sich um Bezugselektronen verschiedener mittlerer Geschwindigkeiten grup-

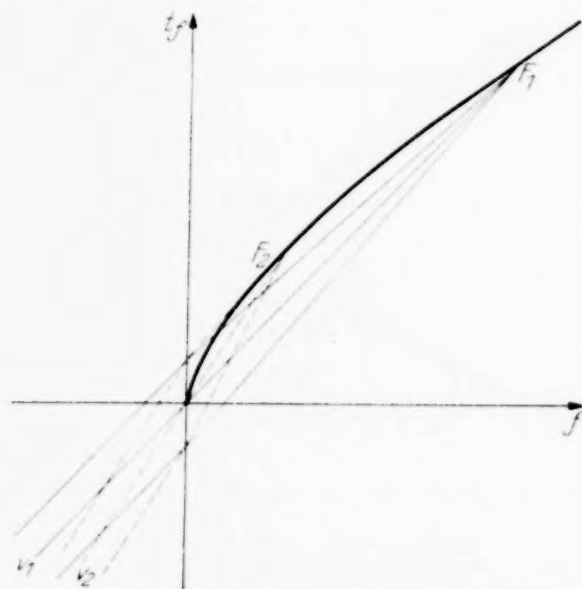


Fig. 4. Treffweitenkurve (Phasenfokussierung für verschiedene Elektronengeschwindigkeiten).

pieren, wobei die Bezugselektronen jedoch wieder beide bei $t = 0$ das Feld passieren sollen. Diesen Reihen entsprechen zwei Scharen von parallelen Geraden im t/z -Diagramm. Die Treffweite ist durch Gleichung (2b) gegeben, die aussagt, daß für das gleiche Wechselfeld die Treffweite f und damit die Treffzeit t_f von der Geschwindigkeit der Elektronen abhängt. Je langsamer die Elektronen sind, um so stärker wirkt auf sie das Feld, und um so näher liegt damit der Treffpunkt an der Linse.

Aus Gleichung (2b) und $v \cdot t_f = f$ folgt die „Treffweitenkurve“ im t/z -Diagramm:

$$f = t_f v \quad \text{oder} \quad t_f^3 = \frac{1}{D} f^2, \quad (4)$$

die in Fig. 4 mit dem Verlauf zweier Bündel verschiedener Geschwindigkeit dargestellt ist.

Im Gegensatz zur Optik, wo zwei Bündel etwas verschiedener Richtung, die von verschiedenen Punkten der Gegenstandsebene kommend bei Gaußscher Näherung in entsprechenden Punkten der Bildebene fokussiert werden, liegen die Zielpunkte grundsätzlich bei anderen Längen- und Zeitkoordinaten. Die Übertragung der üblichen Bildkonstruktion in das t/z -Diagramm durch Zeichnen von Mittel- und Treffpunktstrahlen ist daher auch nicht angängig. Vielmehr muß die Ermittlung jedes einzelnen Zielpunktes nach der erwähnten Konstruktion geschehen.

5. Unsymmetrischer Durchgang. Wir haben bisher nur den Durchgang von Elektronenreihen verschiedener Mittelgeschwindigkeit v durch das Wechselfeld untersucht, wobei das mittlere Elektron (Bezugselektron) jedoch stets das Feld bei dessen Verschwinden, d. h. ohne Beeinflussung, passieren sollte. Es entspricht dem bei der Richtungsfokussierung in gewisser Beziehung der Durchgang von Bündeln verschiedener Neigung durch die Linsenmitte. Jetzt wollen wir uns dem Fall zuwenden, der dem Durchgang von engen Bündeln *außerhalb* der Linsenmitte entspricht. Es ist das der Durchgang von Elektronenreihen durch das Wechselfeld, wobei das Bezugselektron selbst eine Geschwindigkeitsänderung erfährt und alle Elektronen (in verschiedenem Maße) Geschwindigkeitsänderungen gleicher Richtung erfahren. Wie der Mittelstrahl des Bündels in der Linse, so wird jetzt auch der Mittelstrahl der Reihe im t/z -Diagramm geknickt werden (Fig. 5).

Bei der Behandlung des unsymmetrischen Durchganges gehen wir ganz entsprechend wie bei dem symmetrischen Fall vor, von dem in den Abschnitten 2 und 3 gesprochen wurde.

Die Energiebeziehung für die Elektronen der Reihe, deren Bezugselektron einen Energiezuwachs erfahren hat, so daß die Endgeschwindigkeit des Bezugselektrons v_b ist, lautet:

$$w_b^2 = v_b^2 - 2 v_a \Delta v + 2 D \Delta t,$$

wenn wieder w_b die Geschwindigkeit eines anderen Reihenelektrons bedeutet. Die Zeiten sind vom Durchgang des Bezugselektrons, also nicht von der Nullphase aus gerechnet.

Für den zur Zeit t nach Durchlaufen des Feldes zurückgelegten Weg folgt also wie früher

$$z = w_b(t - \Delta t) \\ = v_b t \left[1 - \left(\frac{v_a}{v_b^2} - \frac{D}{v_b^2} \frac{a}{v_a^2} + \frac{a}{v_a^2} \frac{1}{t} \right) \Delta v + \dots \right].$$

Der Treffpunkt der einzelnen Elektronen ergibt sich wieder durch Nullsetzen des Koeffizienten von Δv . Man findet:

$$\frac{v_a^3}{a} + \frac{v_b^3}{b} = \frac{v_b^3}{f'} = D, \quad (5a)$$

$$\frac{v_a^2}{t_a} + \frac{v_b^2}{t_b} = \frac{v_b^2}{t_f} = D. \quad (5b)$$

Wie bei der Immersionslinse das Feld in eine Einzellinse und eine Beschleunigungsschicht aufgeteilt werden kann, so können wir uns auch die

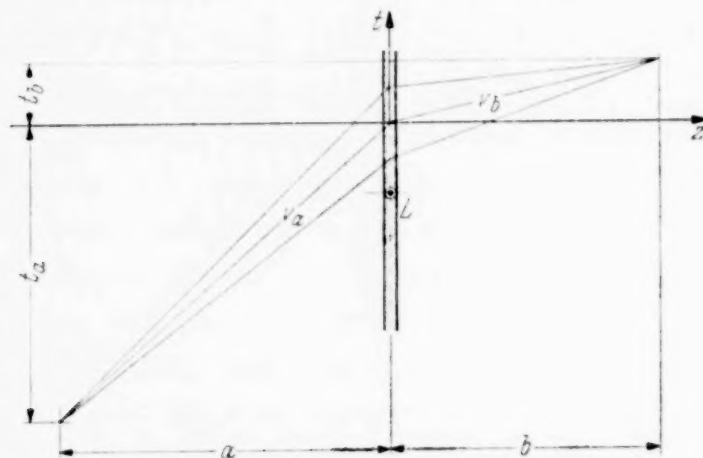


Fig. 5. Fokussierung bei Geschwindigkeitsänderung des Bezugselektrons.

Wirkung bei dem betrachteten Falle der Phasenfokussierung in die eines Wechselfeldes zerlegt denken, das das Bezugselektron nicht beeinflusst, und in die Wirkung einer anschließenden Beschleunigungsschicht. In beiden Fällen werden durch die Wirkung der Beschleunigungsschicht die Fokussierungspunkte verschoben.

Die Gleichung (5a) und (5b) entsprechen im Aufbau denen der statischen Immersionslinse mit dem Unterschied, daß in der Linsenformel die erste Potenz der Geschwindigkeit steht, während bei der Phasenfokussierung die dritte bzw. zweite Geschwindigkeitspotenz auftritt. Wir werden später sehen, daß dieser Unterschied ganz allgemein vorhanden ist. Der optische bzw. elektronenoptische Brechungsindex ist also durch die dritte Potenz der Geschwindigkeit ersetzt, so daß man diese Größe als Brechungsindex für die Phasenfokussierung bezeichnen wird.

Wir können den unsymmetrischen Durchgang von zwei Gesichtspunkten aus betrachten, je nachdem, wie wir das Wechselfeld als Fokussierungselement auffassen. Erscheint uns das Wechselfeld als „Linse“, deren Nulldurchgang in gewisser Beziehung der Mitte einer optischen Linse entspricht, weil in beiden Fällen der „Strahl“ unbeeinflusst hindurchgeht, so werden wir die Betrachtung über den unsymmetrischen Durchgang als ersten Schritt für eine Fehlerbetrachtung ansehen, da wir jetzt den Verlauf von achsenfernen Strahlen verfolgen. Sehen wir dagegen den Nulldurchgang nicht als ausgezeichnet an, weil im Gegensatz zum Verhalten der optischen Linse kein gleiches Verhalten einer gleich viel früher oder später eintreffenden Reihe auftritt, d. h. keine Symmetrie des Strahlenganges vorhanden ist, so werden wir die Betrachtung des unsymmetrischen Durchganges einfach als eine Erweiterung der Theorie der Phasenfokussierung auf denjenigen Fall deuten, der im allgemeinen vorliegen wird.

Dadurch, daß wir die Zeiten vom Durchgang des Bezugselektrons aus und nicht vom Nulldurchgang der Spannung gerechnet haben, haben wir die zweite Betrachtungsweise bevorzugt, für die wir jetzt noch einige Einzelheiten kenneulernen werden.

Vergleichen wir die Zielweiten bzw. Zielzeiten bei ein und derselben Linse, wenn einmal das Bezugselektron mit der Geschwindigkeit v_a ungehindert das Feld durchschreitet, während es im anderen Falle von der Geschwindigkeit v_a auf die Geschwindigkeit v_b gebracht wird. Wir finden dann bei gleicher Startweite die beiden Beziehungen:

$$\frac{b}{b_0} = \left(\frac{v_b}{v_a}\right)^3, \quad (6a)$$

$$\frac{t_b}{t_{b_0}} = \left(\frac{v_b}{v_a}\right)^2. \quad (6b)$$

Durch den Index Null soll dabei der Fall gekennzeichnet werden, daß die Geschwindigkeit nicht beeinflußt wird. Bei Verzögerung des Bezugselektrons werden die Zielweiten verkleinert, bei Beschleunigung vergrößert. Eliminiert man das Geschwindigkeitsverhältnis und drückt b_0 und t_{b_0} durch v_a und a aus, so findet man ein ähnliches Gesetz wie für die „Treffweitenkurve“, nämlich:

$$b^2 = \left(D - \frac{v_a^3}{a}\right) t_b^3. \quad (7)$$

Die durch diese Gleichung dargestellte Kurve entspricht der von Fig. 4 mit dem Unterschiede in den Konstanten. Bei dem entsprechenden optischen Versuch, bei dem man auf der Bildseite eine veränderliche Immersion

anbringt, verschiebt sich der Bildpunkt nur auf der achsenparallelen Geraden durch den ursprünglichen Bildpunkt.

6. Natur der Phasenfokussierung. Die letzten Abschnitte haben gezeigt, daß in einzelnen Punkten wesentliche Unterschiede zwischen der Fokussierung durch eine Linse und der Phasenfokussierung bestehen. Um diese Unterschiede zu verdeutlichen, sind in Fig. 6 die Richtungsfokussierung

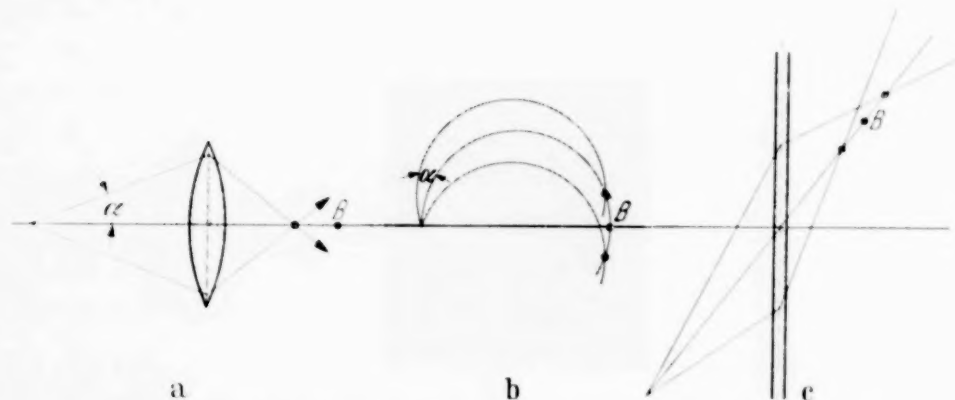


Fig. 6. Vergleich der Richtungsfokussierung, a) durch Linse b) durch magnetisches Feld mit c) der Phasenfokussierung.

durch Linse und magnetisches Querfeld der Phasenfokussierung gegenübergestellt. Bei der Linse liegt der Schnittpunkt der mit der endlichen Neigung $\pm \alpha$ einfallenden Strahlen auf der optischen Achse und damit auf der gleichen Seite des Bildpunktes B für achsennahe Strahlen, d. h. zwischen B und der Linse. Im Gegensatz dazu liegen bei der Phasenfokussierung die Schnittpunkte zwischen dem Bezugsstrahl und den im Abstand $\pm At$ in das Feld einfallenden Elektronen auf verschiedenen Seiten des Zielpunktes B für Elektronen, die geringere Startunterschiede gegenüber dem Bezugselektron haben.

Fragen wir nun danach, ob es auch in der Elektronenoptik eine Fokussierung dieser geringeren Art gibt, so werden wir zu den Fokussierungseffekten in Querfeldern geführt. Nehmen wir den einfachsten Fall der Fokussierung im homogenen magnetischen Querfeld (Fig. 6b). Auch hier fallen die Schnittpunkte der Kreise, die zwei gegenüber einer Bezugskreisbahn symmetrisch unter gleich großen Winkeln abgeschossene Elektronen beschreiben, nicht zusammen. Die Schnittpunkte nähern sich von beiden Seiten her dem Wert bei dem Winkel π .

Mathematisch findet dieser Unterschied darin seinen Ausdruck, daß im optischen Falle das Strahlenbündel in der Bildebene eine Breite der Größenordnung α^3 hat. Bei der Richtungsfokussierung im magnetischen Querfeld und bei der Phasenfokussierung ist die „Breite“ des Bündels

in der Zielebene dagegen von der Größenordnung α^2 bzw. $(At)^2$. Der Fokussierungspunkt ist also weniger scharf definiert als im Falle der Linse. Die Phasenfokussierung entspricht der Richtungsfokussierung auf der Kaustik einer Linse.

III. Erweiterung der Theorie.

7. *Korrigierte Phasenlinse.* Bei den bisherigen Betrachtungen hatten wir zur Erleichterung der Rechnungen eine „Phasenblende“ eingeführt, d. h. wir hatten eine zeitlich kurze Reihe von Elektronen in ihrem Verhalten untersucht. Ist, wie es meist der Fall ist, die Elektronenreihe lang, so bedeutet das, daß sich die Fokussierungspunkte zeitlich und räumlich verschieben. Es liegt nahe zu fragen, ob sich bei größerer Phasenapertur ein zeitlicher Verlauf des Potentialsprunges angeben läßt, durch dessen Wirkung die Lage des Fokussierungspunktes erhalten bleibt. Diese Frage entspricht der Frage nach der Korrigierbarkeit einer optischen Linse. Wir wollen sie behandeln, ohne uns um die technische Realisierbarkeit eines zeitlich beliebig veränderlichen Feldes bei den hohen Frequenzen zu kümmern.

Wir hatten gefunden, daß die Treffweite einer Doppelschicht, bei der die Geschwindigkeit des Elektrons vor dem Feld v_a , hinter dem Feld v_b ist, gegeben ist durch Gleichung (5a), die wir auf die Veränderliche $u(t)$ umschreiben wollen, unter der wir den Potentialsprung an der Doppelschicht verstehen:

$$\frac{1}{f'} = \frac{D}{v_b^3} = \frac{e}{m} \frac{du}{dt} \left(v_a^2 + \frac{2e}{m} u \right)^{-3/2}. \quad (5c)$$

Die Treffweite f' soll den zeitlich konstanten Wert f'_0 haben. Man kann dann Gleichung (5c) als Bestimmungsgleichung für u auffassen, deren Lösung auf folgende Gleichung führt:

$$eu = \frac{m}{2} v_a^2 \left[\left(1 - \frac{v_a t}{f'_0} \right)^{-2} - 1 \right], \quad (8)$$

bei der die Integrationskonstante so festgesetzt ist, daß ein bei $t = 0$ durch das Feld laufendes Elektron keine Beeinflussung erfährt.

Die Aufstellung dieser Gleichung zeigt, daß sich auch eine längere Reihe von Elektronen gleicher Geschwindigkeit bezüglich der Phase fokussieren läßt, d. h. daß die Phasenlinse auch zur Verwendung bei größeren Aperturen korrigierbar ist. Wie bei der unkorrigierten Phasenlinse treffen die Elektronen auch jetzt wieder zu gleicher Zeit am Fokussierungspunkt ein.

Fig. 7 stellt den in Gleichung (8) ausgerechneten Potentialverlauf dar. Das Elektron, das zur Zeit $t = 0$ das Feld passiert, wird nicht beeinflusst.

Die früher eintreffenden Elektronen werden verzögert, die später eintreffenden beschleunigt. Das zur Zeit $t = f'_0/r_a$ eintreffende Elektron müßte einen unendlich großen Geschwindigkeitszuwachs erfahren. Für noch später eintreffende Elektronen hat die Betrachtung bei unserer Fest-

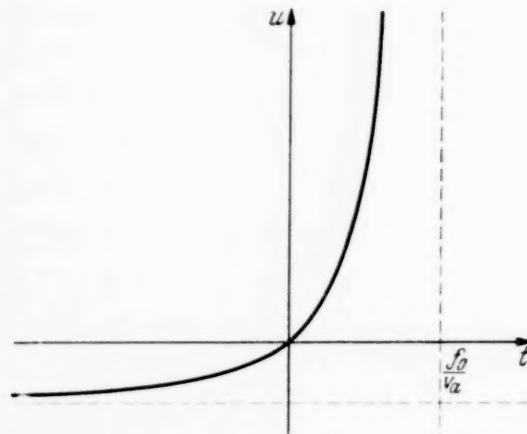


Fig. 7. Zeitlicher Potentialverlauf an der korrigierten Phasenlinse.

legung der Konstanten keinen Sinn mehr, d. h. wir können die Elektronen nicht mehr mitfokussieren, die erst durch das Fokussierungsfeld gehen, nachdem der vorgegebene Fokussierungs Augenblick bereits vorbei ist.

Oft wird es aber auch gar nicht erforderlich sein, die Elektronen eines kontinuierlichen Elektronenstroms alle in *einem* Augenblick zu fokussieren. Vielmehr genügt es, den Strom in Abschnitte zu zerlegen

und diese abgeschnittenen Reihen nun am gleichen Orte, aber jeweils zu einer anderen Zeit zu fokussieren. Fig. 8 zeigt diesen Fall. Das Potential der Linse ändert sich gemäß Fig. 8a, wobei es von Zeit zu Zeit auf den Anfangswert zurückspringt. Die Elektronen werden dabei, wie es Fig. 8b

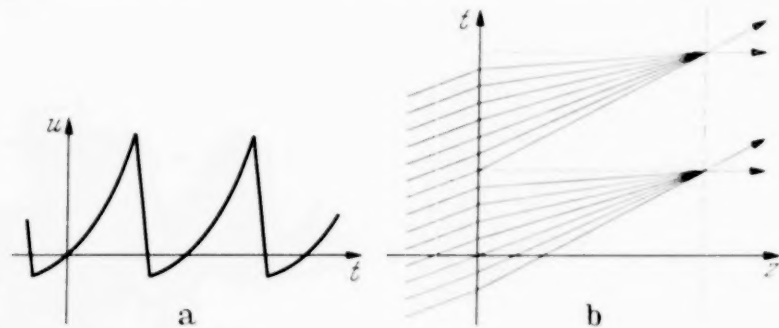


Fig. 8.

- a) Spannungsverlauf an der korrigierten Phasenlinse.
b) Darstellung der Fokussierung im t/z -Diagramm.

zeigt, an gleichem Ort in periodischer Folge fokussiert. Unter Verwendung einer solchen Kippspannung würden sich im Treffpunkt periodisch wiederkehrende scharfe Stromstöße ausbilden, die zur Erzeugung von Schwingungen usw. dienen könnten. Wenn nun auch der Wert für die Treffweite bei dem fokussierten Potentialverlauf zeitlich konstant ist, so folgt daraus doch nicht, daß die von einem im Endlichen gelegenen Punkte mit etwas veränderlicher Geschwindigkeit startenden Elektronen nun auch

wieder in einem Punkt vereinigt werden. Wollte man dies erreichen, so müßte man eine neue Feldfunktion bestimmen. Dabei ergibt sich aber ein viel komplizierterer mathematischer Ausdruck, dessen Angabe wir uns hier ersparen wollen.

8. *Phasenfokussierung bei mehreren Feldschichten.* Wir haben bisher bei allen unseren Betrachtungen über die Phasenfokussierung eine dünne Feldschicht vorausgesetzt, in der die Elektronen sprungweise auf eine andere Geschwindigkeit gebracht werden. Man wird nun auch versuchen, zu den üblicherweise vorhandenen natürlichen Potentialfeldern (Elektronenlinsen) überzugehen. Zur Vorbereitung dieser Betrachtungen wollen wir uns nun mit der Frage beschäftigen, ob auch bei mehreren Feldschichten hintereinander Phasenfokussierung auftritt und ob dabei ähnlich wie in der Optik das gesamte System durch Hauptebenen beschreibbar ist.

In Fig. 9a sind zwei Feldschichten S_1 und S_2 im Abstand δ voneinander angenommen. Die Elektronen mögen im Abstand a von der ersten Schicht starten. Die Geschwindigkeit des Bezugselektrons sei vor der ersten Schicht v_a , zwischen den Schichten v_{ab} , dahinter v_b . In der Entfernung b hinter den Schichten liege der Zielpunkt. Die zeitlichen Änderungen der Potentialsprünge seien durch $D_1 = \frac{e}{m} \frac{du_1}{dt}$ und $D_2 = \frac{e}{m} \frac{du_2}{dt}$ gegeben, worin also u_1 und u_2 die Potentialdifferenzen an den Schichten bedeuten. Beide sollen für den Augenblick gelten, in dem das Bezugselektron durch die betreffende Schicht hindurchtritt. Fig. 9b zeigt den wirklichen Strahlenverlauf gegenüber einen Ersatzstrahlengang, bei dem zwei Hauptebenen H und H' mit folgender Eigenschaft angenommen sind. Ein Elektron läuft mit der Geschwindigkeit v_a bis an H heran, springt dann (mit unendlicher Geschwindigkeit) nach H' und läuft nun mit der richtigen Endgeschwindigkeit v_b weiter. Die Frage ist, ob sich der wirkliche Strahlverlauf des Zweischichtenfeldes für alle Strahlen durch dieses Schema ersetzen läßt, und

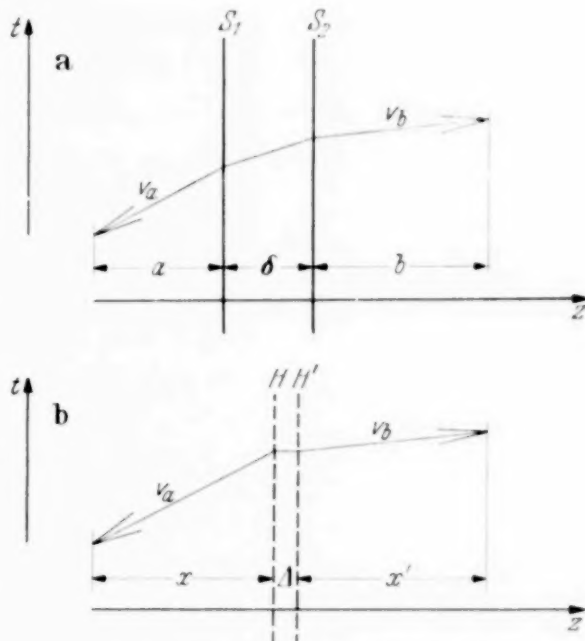


Fig. 9. Phasenfokussierung bei zwei Feldschichten.

ob dann auch die Lage der Hauptebenen für verschiedene Startpunkte gleich ist. Dabei sollen x und x' und die von der Hauptebene H' gerechnete Treffweite f' in dem durch Gleichung (9) gegebenen Zusammenhang

$$\frac{r_a^3}{x} + \frac{v_b^3}{x'} = \frac{v_b^3}{f'} \quad (9)$$

stehen.

Zur Lösung dieser Frage geht man in gleicher Weise vor wie in Abschnitt 5, indem man die Beziehung, die zwischen Startweite a und Zielweite b besteht, ableitet. In diese Beziehung führt man folgende Ausdrücke ein:

$$\left. \begin{aligned} x &= a + \frac{v_a^3}{r_{ab}^3} \frac{D_2 \delta}{D_1 + D_2 - D_1 D_2 \frac{\delta}{v_{ab}^3}}, \\ x' &= b + \frac{v_b^3}{r_{ab}^3} \frac{D_1 \delta}{D_1 + D_2 - D_1 D_2 \frac{\delta}{v_{ab}^3}}. \end{aligned} \right\} \quad (10)$$

Setzt man zur Abkürzung nun noch:

$$D = D_1 + D_2 - D_1 D_2 \frac{\delta}{r_{ab}^3}, \quad (11)$$

so erhält man die oben bereits angeschriebene Gleichung (9), wobei wieder entsprechend Gleichung (2b) gilt:

$$f' = \frac{v_b^3}{D}. \quad (12)$$

Die angestrebte Darstellung ist also möglich. Die Rechnungen zeigen die vollkommene Analogie des betrachteten Falles mit dem Fall zweier dünner optischer Linsen. In beiden Fällen kann man das Abbildungsgesetz durch Einführung von „Hauptebenen“ entsprechend schreiben wie bei einer dünnen Linse.

Es seien jetzt zwei Systeme durch ihre Hauptebenen gegeben. Wir bezeichnen wieder¹⁾ mit δ die Entfernung zwischen der hinteren Hauptebene des ersten und der vorderen Hauptebene des zweiten Systems. Wir setzen nun die beiden Systeme unter Benutzung der früheren Formeln

¹⁾ Das ist insofern keine neue Bezeichnungsweise, als im Fall einer Feldschicht beide Hauptebenen in die Feldschicht selbst fallen, so daß die genauere Definition also auch für diesen Fall gilt.

zusammen. Für den Abstand h der vorderen Hauptebene des neuen Gesamtsystems von der vorderen des ersten Systems erhalten wir:

$$h = \frac{D_2 \delta v_a^3}{v_{ab}^3 (D_1 + D_2) - D_1 D_2 \delta} = \left(\frac{v_a}{v_{ab}} \right)^3 \frac{D_2}{D} \delta. \quad (13)$$

Die hintere Hauptebene des Gesamtsystems hat von der hinteren Hauptebene des zweiten Systems die Entfernung:

$$h' = - \frac{D_1 \delta v_b^3}{v_{ab}^3 (D_1 + D_2) - D_1 D_2 \delta} = - \left(\frac{v_b}{v_{ab}} \right)^3 \frac{D_1}{D} \delta, \quad (14)$$

wenn in beiden Fällen wieder nach Gleichung (11) zur Abkürzung D eingeführt ist. Bei Bezug auf die Hauptebenen gilt wieder Gleichung (9) bzw. Gleichung (12).

Wir finden also, daß auch zwei durch ihre Hauptebenen gegebenen Systeme nach den optischen Formeln zu einem neuen System zusammengesetzt werden können, das durch neue Hauptebenen beschrieben wird.

9. Phasenfokussierung bei ausgedehntem Feld. Die Überlegungen des letzten Abschnittes zeigen den Weg, auf dem man von einem System von Feldschichten zu einem stetigen Feldverlauf übergehen kann. Wie in der Optik bzw. Elektronenoptik wird man das vorgegebene Feld zunächst durch eine Folge von Sprungstellen annähern. Durch Vermehrung der Sprungstellen und Verkleinerung der Sprünge geht man schließlich zur Grenze über¹⁾. Nach den Betrachtungen des letzten Abschnittes wird man auch in diesem Falle Phasenfokussierung erhalten.

Formelmäßig sieht diese Rechnung folgendermaßen aus. Wir teilen den ganzen Feldbereich zwischen z_a und z_b in kleine Intervalle der Länge dz . In den Schichten erfolgt ein Sprung der kinetischen Energie $\Delta \frac{mv^2}{2}$, der gegeben ist durch:

$$\Delta \frac{mv^2}{2} = e \frac{\partial \Phi(z, t)}{\partial z} dz,$$

so daß nach Gleichung (1) die Größe $m D_i = \frac{d}{dt} \left(\frac{mv^2}{2} \right)$ der Elementarlinse folgenden Wert hat:

$$D_i = \frac{e}{m} \frac{\partial^2 \Phi(z, t)}{\partial z \partial t} dz.$$

Ferner gilt nach Abschnitt 5 bzw. 8 für den Brechungsindex:

$$n = v^3. \quad (15)$$

¹⁾ Wir werden uns bei den folgenden Betrachtungen an die Arbeit von J. Picht (ZS. f. Instrkde. **53**, 274, 1933) anlehnen.

Mit diesen Werten kann man die optischen Formeln aus der Arbeit von Picht sinngemäß übertragen. Es ergibt sich:

$$\frac{v_a^3}{a} + \frac{v_b^3}{b} = D,$$

$$D = \sum_{\mu=0}^{\infty} (-1)^{\mu} D^{(\mu)}(z_a, z_b), \quad (16)$$

$$D^{(0)}(z_1, z_2) = \frac{e}{m} \int_{z_1}^{z_2} \frac{\partial^2 \Phi(z, t)}{\partial z \partial t} dz, \quad (17a)$$

$$D^{(\mu)}(z_1, z_2) = \int_{z_1}^{z_2} \frac{1}{v^3(\zeta)} D^{(0)}(z_1, \zeta) D^{(\mu-1)}(\zeta, z_2) d\zeta, \quad (17b)$$

Diese Formeln sind in folgender Weise zu verstehen. Man hat zunächst die Bewegungsgleichung zu integrieren, um v und z als Funktion von t oder durch Umkehrung v und t als Funktion von z zu erhalten. Diese Größen hat man dann in den Integranden einzusetzen. Ganz entsprechend kann man auch die Formeln für die Hauptebenenlage aus der Optik übernehmen.

In erster Näherung, d. h. für eine „kurze“ Phasenlinse, gilt für die Brennweite:

$$\frac{1}{f'} = \frac{D^{(0)}}{v_b^3} = \frac{e}{m} \frac{1}{v_b^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\partial^2 \Phi(z, t)}{\partial z \partial t} dz. \quad (18a)$$

Nehmen wir an, wie es normalerweise der Fall sein wird, daß sich das Potentialfeld der Phasenlinse an allen Stellen gleichartig mit der Zeit ändert, so gilt für die Potentialfunktion $\Phi(z, t) = V(z) \cdot T(t)$. Dabei stellt V den räumlichen Potentialverlauf zu der Zeit dar, wo die Amplituden überall ihre Extremwerte haben, während T einen Faktor bedeutet, der entsprechend dem zeitlichen Verlauf zwischen 1 und -1 schwankt. Damit wird die Brennweite¹⁾:

$$\frac{1}{f'} = \frac{e}{m} \frac{1}{v_b^3} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dV}{dz} \frac{dT}{dt} dz. \quad (18b)$$

¹⁾ Die Umschreibung von v_b in dieser und den folgenden Gleichungen auf Φ_b wäre nur verwirrend, da wegen der Aufhebung des eindeutigen Zusammenhangs zwischen Geschwindigkeiten und Potentialen die Größe Φ_b nicht die Bedeutung des Potentials hinter der Linse hat, sondern ganz formal als dasjenige statische Potential zu deuten ist, welches das Elektron zu durchfallen hätte, um auf die Geschwindigkeit v_b zu kommen.

Betrachten wir nun die Unterschiede zwischen der Brennweitenformel der Phasenlinse und der Brennweitenformel der entsprechenden Elektronenlinse, der Immersionslinse.

Wenn wir zunächst die Gleichung (18) unserer Phasenlinse mit der Formel einer Immersionslinse mit statischem Feld:

$$\frac{1}{f'} = \frac{1}{4} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{\sqrt{\Phi_b \Phi}} \frac{d^2 \Phi}{dz^2} dz \quad (19a)$$

vergleichen, so stellen wir in den Formeln einen grundsätzlichen Unterschied von großer praktischer Bedeutung fest. In der Brechkraftformel der Elektronenlinse steht das statische Achsenpotential und seine Ableitungen, wie wir es jederzeit messen können, und wie es dann für alle Elektronen Gültigkeit hat. In der Brechkraftformel der Phasenlinse tritt demgegenüber das Potential, das das Elektron vorfindet, *nicht* auf, sondern allein die Ableitungen nach z und t für den jeweiligen Ort des Elektrons. Ferner tritt die Elektronengeschwindigkeit auf, die nicht durch das Raumpotential ersetzt werden kann, da kein einfacher Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen besteht.

Zur Verwertung der Formel der Phasenlinse muß man zuerst für das Bezugselektron die Bahngleichungen integrieren, um den Integranden zu erhalten. Diese Schwierigkeit ist jedoch nicht auf die Phasenfokussierung beschränkt. Sie ist ebenfalls vorhanden, wenn wir die Richtungsfokussierung im Wechselfeld betrachten. Nehmen wir an, daß die wirkliche Potentialfunktion $\Phi(z, t)$ wieder als Produkt von $V(z) \cdot T(t)$ darstellbar ist, so lautet jetzt die Brechkraftformel für die Elektronenlinse:

$$\frac{1}{f'} = \frac{1}{2} \frac{e}{m} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{1}{v_b \cdot v} \frac{d^2 V}{dz^2} T dz. \quad (19b)$$

In beiden entsprechenden Gleichungen (18b) und (19b) taucht die Zeitfunktion T auf, von der man erst durch Integration der Bewegungsgleichungen für das Bezugselektron bzw. Achsenelektron Kenntnis erhält.

Eine rotationssymmetrische Anordnung von Elektroden, an der Hochfrequenzspannung liegt, ist eine Elektronenlinse und eine Phasenlinse. Für dieses System gelten gleichzeitig die beiden Brechkraftformeln (19b) und (18b). Die erste betrifft die Geometrie der Bahnen; sie macht Aussagen darüber, wo die Elektronen hinter dem Feld, aus verschiedenen Richtungen kommend, wieder zusammentreffen. Die zweite Formel betrifft die Kinetik der Bewegung; sie gibt an, wann und wo die Elektronen, die mit etwas verschiedenen Geschwindigkeiten gestartet sind, sich nach Durchlaufen des Feldes gerade getroffen haben.

In diesem Sinne könnte man von einer geometrischen und kinematischen Elektronenoptik sprechen. Handelt es sich um zeitlich schnell veränderliche Felder, so spielt letztere eine ebenso wichtige Rolle für das Geschehen wie die geometrische Elektronenoptik.

Wir wollen das an dem Beispiel einer Elektronenlinse, die mit Hochfrequenz betrieben ist, noch besonders erläutern (Fig. 10). Zur Zeit t_a vor

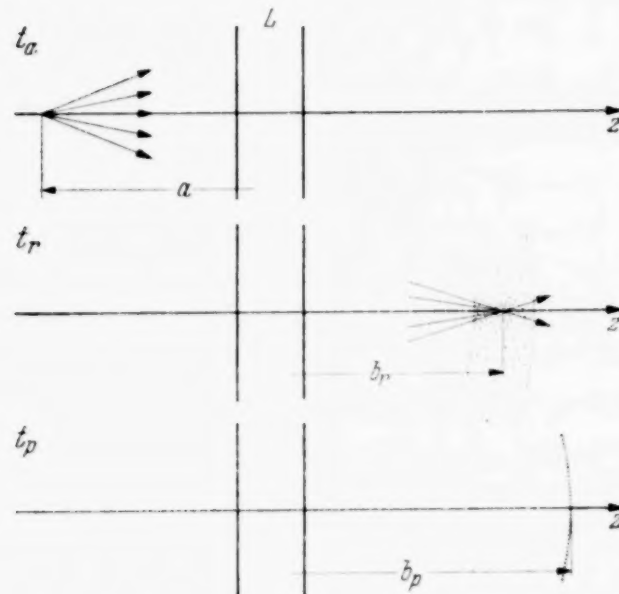


Fig. 10. Richtungsfokussierung bei t_r und Phasenfokussierung bei t_p .

dem Durchgang durch das Feld mögen die Elektronen am gleichen Achsenpunkt mit etwas verschiedener Geschwindigkeit ($v \pm \Delta v$) und etwas verschiedener Richtung ($\pm \alpha$) starten. Sie ziehen sich bei Annäherung an das Wechselfeld zu einer Wolke auseinander. Zur Zeit t_r ist die Richtungsfokussierung für die Elektronen der Geschwindigkeit v in der Entfernung b_r eingetreten. Die Elektronen abweichender Geschwindigkeit

bilden eine Wolke um diesen Fokussierungspunkt. Zu einer anderen Zeit t_p , die größer oder kleiner sein kann als t_r , ist die Elektronenwolke im Abstand b_p in eine Fläche zusammengeschoben, die sich später wieder in ein Raungebiet verbreitert.

10. Beispiel für die Anwendung der Überlegungen. Die Betrachtungen dieser Arbeit über die Phasenfokussierung werden sehr abstrakt erscheinen. Da ferner unsere Behandlungsweise ungewohnt ist, erscheint es zweckmäßig, sie durch ein praktisches Beispiel zu veranschaulichen. Dieses Beispiel soll einfach sein, soll zeigen, wie durch unsere Auffassung eine leichte Übersicht möglich ist und wie man sofort zu quantitativen Ergebnissen gelangt.

Verlangt sei ein periodisch „zerhackter“ Elektronenstrom¹⁾, der den Bruchteil τ/T der Periodendauer mit der Stromstärke i fließen soll (Fig. 11 a).

¹⁾ Dieser Strom kann zur Schwingungsanregung Verwendung finden, indem er auf eine Elektrode, die in die Fortpflanzungsrichtung der Elektronen gestellt ist, geleitet wird und dort rhythmische Aufladungen bedingt bzw. seine Bewegungsenergie durch Abbremsung im Gegenfeld verliert.

Einen solchen Elektronenstrom kann man sich herstellen, indem man den von einer Glühkathode K stammenden Strom durch ein Ablenkplattenpaar P , an dem die geeignete hochfrequente Wechselspannung liegt, über einer Blende B hin und her bewegt (Fig. 12). Die Blende läßt dann je nach Größe der Maximalauslenkung und der Blendenöffnung den Strom mehr oder minder lange hindurchtreten.

Die Stromstärke der auf die Auffangelektrode auftreffenden Elektronen ist die Stromstärke der Elektronenquelle selbst. Die Ausnutzung des Elektronengleichstroms ist schlecht, und zwar $\eta = \tau/T$.

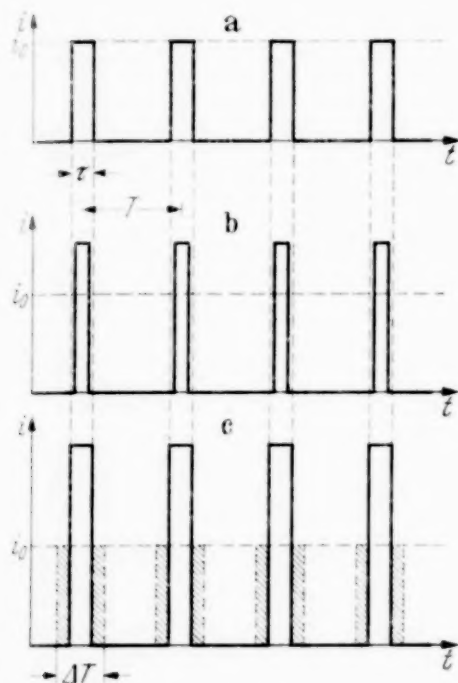


Fig. 11. Intensitätserhöhung bei einem zerhackten Elektronenstrom durch Anwendung der Phasenlinse.

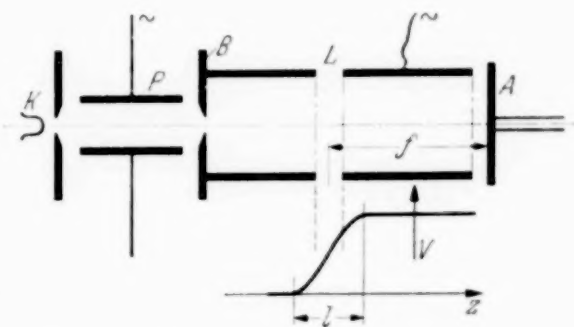


Fig. 12. Schema zur Erzielung intensiver, kurzdauernder Elektronenströme.

Im Sinne der Betrachtungen über die Phasenfokussierung werden wir die beschriebene Einrichtung als Phasenblende auffassen; wir sehen damit sofort den Weg zur Vergrößerung der Stromstärke und zur Verbesserung der Ausbeute. Dazu schalten wir zwischen Blende B und Auffangelektrode A noch eine Phasenlinse L ein. Diese Phasenlinse wird uns bei richtiger Betätigung, worauf wir noch zu sprechen kommen, die bei jedem Impuls nacheinander durch die Blende tretenden Elektronen in einem Zeitmoment auf der Elektrode A vereinigen, zumindest in einer wesentlich kürzeren Zeit als zuvor (Fig. 11 b). Der augenblickliche Stromwert ist damit größer geworden als der Strom der Glühkathode, während die Ausbeute gleichgeblieben ist. Da wir nun aber eine Zeit τ für das Auftreffen der Elektronen als zulässig vorgegeben haben, können wir nun die mechanische Blende größer wählen bzw. die Amplitude der Ablenkspannung verringern, so daß die Elektronen während der größeren Zeit ΔT hindurchtreten. Infolge der Wirkung der Phasenlinse treffen sie trotzdem in der Zeit τ auf (Fig. 11 c).

Der Strom ist jetzt gegenüber dem Strom der Glühkathode vergrößert und hat die bessere Ausbeute $\eta = \Delta T/T$.

Diskutieren wir nun die mit der Wahl und Anordnung der Phasenlinse zusammenhängenden Fragen. Bei L sei die Phasenlinse in Gestalt einer Elektronen-Immersionslinse aus zwei Zylindern angeordnet. Ihren räumlichen Potentialverlauf $V(z)$ auf der Achse können wir uns in üblicher Weise¹⁾ durch ein homogenes Längsfeld $V = V_0(z/l)$ angenähert denken (Fig. 12). Der zeitliche Verlauf $T(t)$ sei durch eine Sinusfunktion $T = \sin \omega t$ gegeben. Tritt das mittlere Elektron unserer Reihe (Bezugselektron) gerade zur Zeit $t = 0$ in das Feld ein, wenn es zu beschleunigenden Werten übergeht, so lautet die Bahngleichung

$$z = v_0 t - \frac{e}{m} \frac{V_0}{l \omega^2} (\sin \omega t - \omega t).$$

Aus Gleichung (18b) läßt sich nun die Brechkraft der Phasenlinse näherungsweise, d. h. unter Vernachlässigung höherer Potenzen von V_0 errechnen:

$$\frac{1}{f'} \approx \frac{D_0}{v_0^3} = \frac{e}{m} \frac{V_0}{v_0^2} \frac{1}{l} \sin \omega \frac{l}{v_0} = \frac{1}{2} \frac{V_0}{U_0} \frac{1}{l} \sin \omega \frac{l}{v_0}, \quad (20)$$

wenn U_0 die Beschleunigungsspannung ist, die die Elektronen seit Verlassen der Kathode durchlaufen haben.

Da die Hauptebenen in dieser Näherung in der Mitte des Feldes zusammenfallen, ist die Treffweite f' von der Feldmitte aus zu rechnen.

Unter Vernachlässigung der kleinen Geschwindigkeitsunterschiede, die die Elektronen bei der Ablenkung im Kondensator erhalten, gibt uns die Treffweite direkt den Abstand zwischen der Phasenlinse und dem Auffänger, wenn die Maximalamplitude V_0 der Wechselspannung an der Phasenlinse bereits gewählt ist. Ist nur die Entfernung zwischen Blende und Auffänger vorgegeben, so können wir die Phasenlinse noch an beliebiger Stelle anordnen, wobei die Maximalamplitude dann durch Gleichung (20) festgelegt ist. Wir setzen z. B. ein: $U_0 = 100$ Volt, $l = 0,5$ cm, $f = 4$ cm, $\omega = 2 \pi \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}$ und erhalten als Spannung, die an die Phasenlinse anzulegen ist, $V_0 = 50$ Volt. Wie groß wir die Apertur ΔT der Elektronenreihen machen dürfen, hängt von der Zeitabhängigkeit des angelegten Potentials ab. Mit der in Abschnitt 7 errechneten und durch Fig. 8 gege-

¹⁾ D. h., wie es in der Elektronenoptik bei statischen Feldern gelegentlich geschieht. Für die Richtungsfokussierung in Wechselfeldern darf dieses Verfahren nur mit großer Vorsicht angewandt werden.

benen Kippspannung würde die Ausnutzung des Elektronenstromes der Kathode fast restlos gelingen, wobei die Momentanströme entsprechend steigen würden.

Mit diesen Bemerkungen seien unsere Betrachtungen über Phasenfokussierung zunächst abgeschlossen. Es wird nun, ähnlich wie es bei der Anwendung der Elektronenoptik auf die Braunsche Röhre war, zunächst darauf ankommen, durch Weiterführung dieser Gedankengänge eine klarere Übersicht über die Arbeitsweise der technischen Laufzeitgeräte zu gewinnen. Die nächsten Schritte dazu müssen erstens die Diskussion der Phasenfokussierung in Feldern sein, die sich zeitlich sinusförmig ändern, zweitens die gemeinsame Diskussion der Phasen- und Richtungsfokussierung und drittens die Einbeziehung der Energiefragen.

Zusammenfassung.

1. Zur Behandlung der Elektronenbewegung in zeitlich schnell veränderlichen Feldern läßt sich der geometrischen Elektronenoptik, die sich mit der Geometrie der Bahnen und der Richtungsfokussierung der Elektronen befaßt, eine Lehre zur Seite stellen, die die Kinematik der Elektronen und die „Phasenfokussierung“ behandelt. Erst geometrische und kinematische Betrachtung zusammen geben z. B. über das Auftreten von Elektronenanhäufungen an bestimmten Raumstellen erschöpfend Aufschluß.

2. Die Phasenfokussierung besteht darin, daß eine „kurze Reihe“ von Elektronen gleicher Geschwindigkeit nach Durchlaufen eines hochfrequenten elektrischen Wechselfeldes zu einem bestimmten Zeitpunkt an einem bestimmten Raumpunkt („Treffpunkt“) hinter dem Felde vereinigt wird. Ebenso werden Elektronen, die zu gleicher Zeit in gleicher Richtung, aber mit etwas verschiedener Geschwindigkeit ausgehen und durch das Wechselfeld senkrecht zu den Potentialflächen hindurchgehen, zeitlich und räumlich fokussiert.

3. Zwischen der Treffweite, der Startweite und Zielweite (entsprechend der optischen Brenn-, Gegenstands- und Bildweite) gilt die Linsenformel der Optik.

4. Auch bei der Phasenfokussierung läßt sich von einem „Brechungsindex“ sprechen, der im Gegensatz zur geometrischen Elektronenoptik, wo er durch die Geschwindigkeit gegeben wird, der dritten Potenz der Geschwindigkeit proportional ist. Er tritt z. B. in der Linsenformel auf, wenn das „mittlere“ Elektron nicht vor und hinter der Phasenlinse gleiche Geschwindigkeit hat.

5. Jedes rotationssymmetrische Feld (Elektronenlinse), das mit Hochfrequenzspannung betrieben wird, ist eine solche „Phasenlinse“. Das Feld läßt sich ähnlich wie bei der Richtungsfokussierung durch Hauptebenen beschreiben.

6. Die Phasenfokussierung tritt bei jeder Form der Wechselspannung auf. Ähnlich wie in der Elektronenoptik zur Erzielung guter Richtungsfokussierung Darstellbarkeit des Potentialfeldes durch Kugelflächen (d. h. radiale Kraft proportional dem Abstand von der Achse) vorausgesetzt wird, wird bei der Phasenfokussierung die Wechselspannung durch einen linearen Anstieg in kleinem Zeitbereich ersetzt (Kraft in Bahnrichtung proportional zum Abstand vom mittleren Elektron der Reihe).

7. Entsprechend der Korrektur von Linsen durch asphärische Flächen lassen sich Phasenlinsen theoretisch zur Benutzung für „längere“ Elektronenreihen durch Verwendung besonderer nichtlinearer Spannungsanstiege korrigieren, so daß bei Verwendung von geeigneten Kippspannungen ein stetiger Elektronenstrom in Impulse hoher Intensität verlustlos umgewandelt werden kann.

8. Gegenüber der Fokussierung bei einer rotationssymmetrischen Elektronenlinse ist die Phasenfokussierung nur von geringerer Ordnung, da schon Fehler zweiter Ordnung vorhanden sind. Die Phasenfokussierung entspricht in diesem Punkte z. B. der Richtungsfokussierung im magnetischen Querfeld.

Berlin-Reinickendorf, Dezember 1937.

Über die Absorption von langsamen Neutronen in Bor und Lithium und das $1/v$ -Gesetz.

Von **F. Norling**, Stockholm, z. Zt. Heidelberg, und **R. Fleischmann**, Heidelberg.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 8. Januar 1938.)

Die Schwächungskoeffizienten μ^B und μ^{Li} sind unter Verwendung eines ziemlich parallelen Strahlenbündels für verschiedene Neutronenenergien gemessen worden. Es zeigt sich, daß der Zusammenhang zwischen μ^B und μ^{Li} innerhalb der Meßfehler linear ist, d. h. μ^B und μ^{Li} sind bis auf Konstanten, die sich auf den Streuanteil zurückführen lassen, dieselbe Funktion der Energie. Gilt daher das $1/v$ -Gesetz bei Bor, dann gilt es auch bei Lithium.

1. Ziel und Anordnung der Versuche. Eine der wenigen Möglichkeiten zur Prüfung der Richtigkeit des $1/v$ -Gesetzes der Absorption langsamer Neutronen in Bor und Lithium¹⁾ (v = Geschwindigkeit der Neutronen) besteht darin, daß man die Schwächungskoeffizienten μ^B und μ^{Li} der Neutronen bei den Prozessen ${}^{10}_5B(n, \alpha){}_3Li^7$ und ${}^6_3Li(n, \alpha){}_1H^3$ bei verschiedenen Neutronenenergien vergleicht. Wenn das $1/v$ -Gesetz gilt und Schwächung nur durch Absorption eintritt, müßte das Verhältnis μ^B/μ^{Li} offenbar von der Neutronenenergie unabhängig sein. v. Halban und Preiswerk²⁾ haben beide Koeffizienten gemessen und für das Verhältnis gefunden: Bei thermischer Energie $10,0 \pm 1,5$, bei der Resonanzenergie von Rh (~ 1 e-Volt) $8,0 \pm 1,5$, von Ag (~ 4 e-Volt) $11,3 \pm 1,5$, von J und Br (~ 30 e-Volt) $1,8$. Das Verhältnis ist also bei niedrigen Energien ungefähr konstant, nimmt aber bei höheren Energien ab. Die Verfasser vermuten, daß die Abnahme vom Einfluß der Streuung herrührt. Um die Frage eingehender zu verfolgen, wurden die Schwächungskoeffizienten in Bor und Lithium unter möglichst sauberen Versuchsbedingungen, insbesondere mit möglichst engem Strahlenbündel für verschiedene Neutronenenergien gemessen. Als Neutronen von definierter Energie wurden die Resonanzneutronen von Dy, Rh (44 sec), Ag (22 sec), Mn, J und Br verwendet. Gemessen wurde die Schwächung der Neutronenintensität beim Einschieben verschiedener Absorber aus B, B_2O_3 und LiF. Zum Nachweis der Neutronen dienten Schichten aus den genannten Stoffen, die zu künstlicher Radioaktivität erregt wurden („Indikatoren“). Außer bei Dysprosium wurden die thermi-

¹⁾ O. R. Frisch u. G. Placzek, Nature **137**, 357, 1936; D. F. Weekes, M. St. Livingston u. H. A. Bethe, Phys. Rev. **49**, 471, 1936. — ²⁾ H. v. Halban jr. u. P. Preiswerk, Nature **137**, 905, 1936 und **138**, 163, 1936; Helv. Phys. Acta **9**, 318, 1936.

sehen Neutronen durch ein Cadmiumvorfilter weggenommen; die Aktivierung geschieht dann nur durch die für den Indikator kennzeichnenden Resonanzneutronen. Aus den gemessenen Schwächungsverhältnissen wurden die Schwächungskoeffizienten für die verschiedenen Resonanzgebiete abgeleitet, bezogen auf Bor- und Lithiumelement.

Als Neutronenquelle diente ein Präparat von $\text{RaEm} + \text{Be}$ von 80 mC Anfangsstärke, das sich in der Mitte eines Paraffinwürfels von 10 cm Seitenlänge befand. Das Cadmiumfilter hatte 1 mm Dicke und $40 \times 40 \text{ cm}^2$ Fläche. Die Indikatoren hatten eine Fläche von $3 \times 4 \text{ cm}^2$. Nach Bestrahlung wurde ihre β -Aktivität mit einem Zählrohr aus 0,1 mm starkem Aluminium mit Verstärker und Zählwerk gemessen. Die Indikatoren befanden sich bei der Bestrahlung durchgehend 6,7 cm von der Paraffinoberfläche entfernt. Der große Abstand war vor allem durch die Dicke der benötigten Lithiumabsorber bedingt. Die Anordnung hatte den Vorteil, daß die Korrekturen für schrägen Durchgang der Neutronen durch den Absorber und für endliche Reichweite der β -Teilchen sehr klein wurde (siehe unten). Die Absorber, die alle die Fläche $10 \times 10 \text{ cm}^2$ hatten, bestanden aus amorphem Bor (von Merck, Darmstadt) in Aluminiumschalen von 0,2 mm Wandstärke, die dickeren aus gegossenem Bortrioxyd; die Lithiumabsorber waren aus LiF , das in Aluminiumschalen von 0,2 mm Stärke gepreßt war. Die Absorption langsamer Neutronen in Aluminium ist außerordentlich klein. Absorber und Indikatoren wurden bei der Bestrahlung von einem leichten Aluminiumgestell getragen. Die Absorberschichten wurden unterteilt und erfüllten den Raum zwischen Paraffin und Indikator möglichst gleichmäßig. Die Abklingung des Emanationspräparates wurde berücksichtigt und die Konstanz der Zählapparatur durch ein Kaliumchloridpräparat geprüft. Im folgenden sind die Dicken der Indikatoren und die jeweils verwendeten Absorber zusammengestellt.

Dysprosium. Hierbei wurde ohne Cd-Filter gemessen. Als Indikatoren dienten Schichten von etwa $0,04 \text{ g/cm}^2$ Dy_2O_3 , die in 0,1 mm dicken Aluminiumschalen ausgebreitet waren und mit einem Cellophanhäutchen von $0,0025 \text{ g/cm}^2$ bedeckt wurden. Durch Messungen wurde festgestellt, daß die Intensität der 2,3 min-Periode von Aluminium vernachlässigt werden konnte. Die Absorber waren aus amorphem Bor und aus LiF .

Rhodium. Vorfilter 1 mm Cd, Indikatoren aus metallischem Rh von $0,18 \text{ g/cm}^2$. Absorber aus B und LiF . Die Messungen beziehen sich auf die Halbwertszeit 44 sec.

Silber. Vorfilter 1 mm Cd, Indikatoren aus metallischem Ag von $0,13 \text{ g/cm}^2$. Wegen der kleinen Dicke wird hauptsächlich die Halbwertszeit

von 22 sec angeregt. Der Anteil der Halbwertszeit von 2,3 min an der Aktivierung wurde abgezogen. Absorber: 0,119 und 0,173 g/cm² amorphes Bor, 0,310 g/cm² Bor in Form von B₂O₃, Lithium als LiF.

Jod. Vorfilter 1 mm Cd, Indikatoren aus gegossenem J 1,3 g/cm² in Bleirahmen bedeckt mit Cellophan. Wegen des kleinen Absorptionskoeffizienten der Resonanzneutronen in Jod (0,7 cm²/g) wurde der Indikator relativ dick gewählt. Die Absorber bestanden aus B₂O₃ und LiF.

Mangan. Vorfilter 1 mm Cd, Indikatoren aus Mn-Pulver mit sehr verdünntem Zaponlack als Bindemittel, 0,23 g/cm² in kleinen Bleischalen. Absorber aus B₂O₃ und LiF.

Brom. Vorfilter 1 mm Cd, Indikatoren aus gegossenem C₆Br₆ 0,3 g/cm² in Aluminiumschalen von 0,1 mm Wandstärke, Absorber aus B₂O₃ und LiF. Zur Messung wurde im wesentlichen die Halbwertszeit von 18 min verwendet. Der Anteil der 4,2 h-Periode wurde nicht abgezogen, da er zum gleichen Resonanzniveau gehört ¹⁾.

Eine Messung der Absorbierbarkeit zwischen den Absorptionsgebieten von Dy und Rh im „ultrathermischen Energiegebiet“ wurde folgendermaßen ausgeführt: Nach Durchgang durch 5 cm Paraffin wurden die Neutronen wie sonst mit 1 mm Cd gefiltert, dann aber mit 1,1 cm Paraffin nochmals verlangsamt. Dabei entsteht ein Geschwindigkeitskontinuum. Der in Dy absorbierbare Teil davon besitzt einen Schwerpunkt, der größeren als thermischen Energien entspricht. Mit diesen Neutronen wurde analog wie oben bei Dy gemessen. Eine einfache Überlegung zeigt, daß Messungen mit einem solchen Kontinuum völlig gleichwertig sind denen mit scharf definierten Energien, solange nur die Gleichartigkeit der Absorptionsgesetze in Bor und Lithium geprüft werden soll. Nur muß man jeweils gleiche Schwächungsbruchteile für beide Absorber verwenden, weil die Absorptionskurve nicht streng exponentiell verläuft. Dasselbe gilt auch für die Messung mit den Dysprosiumresonanzneutronen, bei denen ein gewisser Mittelwert der thermischen Energieverteilung eingeht. Allerdings geht in die Messung auch eine gewisse Streuabsorption mit unbekanntem Energieverlauf ein. Durch eine ausführliche Rechnung haben wir uns überzeugt, daß dies praktisch belanglos ist, weil in beiden Fällen die Streuung nur einen geringen Bruchteil (< 10%) der Gesamtschwächung ausmacht.

Folgende *Korrekturen*²⁾ sind zu berücksichtigen: Erstens haben die Neutronen, die gegen den Absorber schräg einfallen, eine größere Absorber-

¹⁾ R. Fleischmann, ZS. f. Phys. **107**, 205, 1937. — ²⁾ F. Norling, Arkiv för matematik, astronomi och fysik (erscheint demnächst); die erforderlichen Rechnungen werden dort mitgeteilt.

dicke zu passieren, zweitens dringen schräg einfallende Neutronen nicht so weit in den Indikator ein und werden daher durch die β -Strahlen leichter nachgewiesen, im allgemeinen Falle verschieden bei dünnem und dickem Indikator. Aus diesen Gründen wird das gemessene Intensitätsverhältnis zu klein. Die beiden Einflüsse wurden rechnerisch berücksichtigt, dabei wurde auch die gesondert ausgemessene Neutronenintensitätsverteilung an der Paraffinoberfläche (Fig. 1) einbezogen. Die durch numerische Integration gefundene Korrektionsgröße Δ ist in Fig. 2 dargestellt. Addiert man sie zum gemessenen Wert des Schwächungsbruchteils I/I_0 , so erhält man den bei genau parallelem Strahlengang der Neutronen zu erwartenden Wert. Diese korrigierten Werte sind in Fig. 3 und 4 eingetragen. Durch

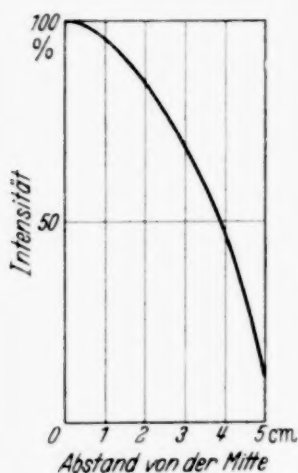


Fig. 1. Neutronenintensitätsverteilung an der Paraffinoberfläche (Rh-Indikator).

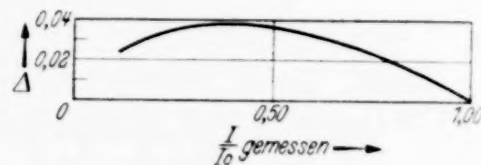


Fig. 2. Verlauf der Korrektion Δ für schrägen Strahlengang.

besondere Rechnungen wurde festgestellt, daß die oben erwähnte zweite Korrektion allgemein zwischen den Grenzfällen für dünnen und dicken Indikator liegt. Bei so großem Abstand, wie er in dieser Untersuchung gewählt wurde, betragen die Korrekturen an I/I_0 in keinem Falle mehr als 0.04 und können ohne nähere Kenntnis des β -Spektrums und ohne Unterscheidung von dünnem und dickem Indikator mit einer Genauigkeit von etwa 10% ihres Wertes berechnet werden.

Wegen der großen Dicke der Lithiumabsorber bei höheren Energien kann man erwarten, daß eine gewisse Menge Neutronen aller Geschwindigkeiten durch Streuung ins Paraffin zurückkehren, um dann nach Verlangsamung wieder gegen den Indikator zu gehen. Durch Versuche mit Rh-Indikator wurde jedoch festgestellt, daß dieser Einfluß nicht besonders groß sein kann.

2. Ergebnisse. Zwei Beispiele der um die Größe Δ korrigierten Einzelmessungen sind in Fig. 3 und 4 für Dy und Mn, die Stoffe mit der größten und der kleinsten Aktivierbarkeit wiedergegeben. Die mittleren statistischen Fehler sind mit eingetragen. Für die korrigierten Werte darf exponentielle Dickenabhängigkeit angenommen werden. Durch Wiegen mit $1/x^2$

(ε = mittlerer statistischer relativer Fehler) wurde bei jedem Indikator ein Mittelwert des Massenschwächungskoeffizienten μ berechnet. Diese Werte sind in Tabelle 1, Spalte 2 und 3 zusammengestellt.

Die so ermittelten Koeffizienten sind noch nicht die reinen Absorptionskoeffizienten $\mu_a = k f(E)$, sondern enthalten noch einen gewissen Bruchteil α des Streukoeffizienten μ_s . Dieser Bruchteil hängt von der Versuchsgeometrie ab und ist schwer genau anzugeben. Er ist bestimmt durch die Neutronen, welche einerseits durch den zentralen Teil des Absorbers aus dem Strahlengang hinausgestreut, bzw. nicht hinausgestreut, andererseits durch die

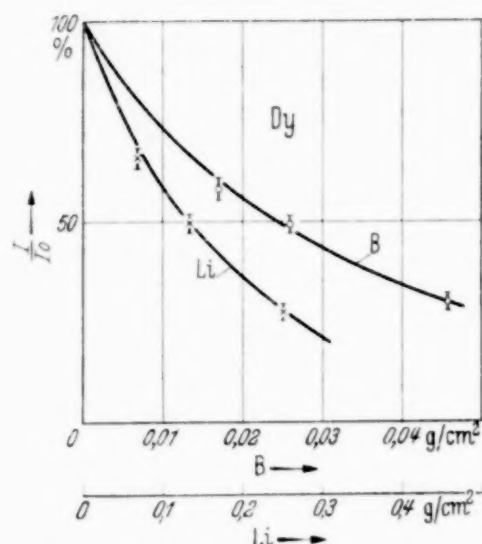


Fig. 3. Neutronenintensität in Abhängigkeit von der Absorberdicke für thermische Neutronen, Dy-Indikator.

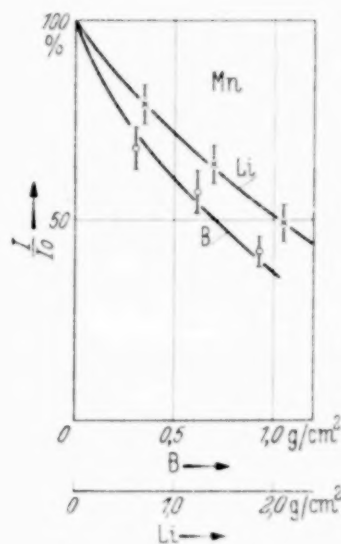


Fig. 4. Neutronenintensität in Abhängigkeit von der Absorberdicke für Resonanzneutronen von Mn.

äußeren Teile des Absorbers zusätzlich in den Strahlengang hineingestreut werden. Nach vereinfachten Überlegungen wäre für α ein Wert zwischen $\frac{1}{2}$ und 1 zu erwarten.

Tabelle 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9
Resonanzgebiet von	μ^B cm ² /g Bor als B ₂ O ₃	μ^{Li} cm ² /g Lithium als LiF	σ^B	σ^{Li}	σ_a^B	σ_a^{Li}	$\frac{\sigma_a^B}{\sigma_a^{Li}}$	E in e-Volt
Dy	28,3 ± 0,5	5,2 ± 0,1	504 ± 9	59,5 ± 1	503	58,1	8,7	(0,026)
U-th	19,7 ± 1,3	3,7 ± 0,2	351 ± 23	42,4 ± 2,3	350	41,0	8,55	0,053
Rh	4,3 ± 0,3	0,91 ± 0,05	76,6 ± 5,3	10,4 ± 0,6	75,9	9,0	8,45	1,1
Ag	2,3 ± 0,2	0,47 ± 0,04	41,0 ± 3,5	5,4 ± 0,5	39,7	4,0	9,9	4,2
(22 sec)								
J	1,00 ± 0,06	0,24 ± 0,02	17,8 ± 1,1	2,7 ± 0,2	16,0	1,3	12,3	26
Mn	0,96 ± 0,05	0,33 ± 0,03	17,1 ± 0,9	3,8 ± 0,3	15,3	2,4	6,4	28
Br	0,94 ± 0,06	0,27 ± 0,02	16,8 ± 1,1	3,1 ± 0,2	15,0	1,7	8,8	29

Pontecorvo und Wick¹⁾ haben in einigen Fällen experimentell gefunden, daß sich der Streuquerschnitt mit der Energie kaum verändert. Das ist verständlich, wenn man nach Bohr und Kalckar²⁾ die Streuung als Absorption und Wiederaussendung des Neutrons auffaßt. Es erscheint

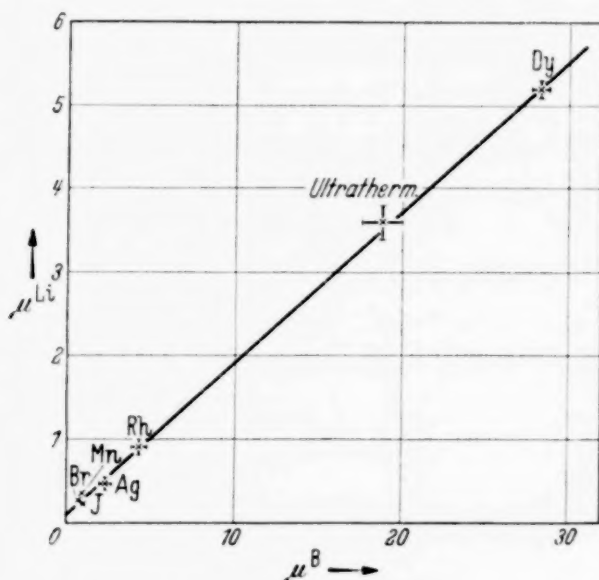


Fig. 5. Experimenteller Zusammenhang von μ^B und μ^{Li} .

daher berechtigt zu schreiben: $\mu = k \cdot f(E) + \alpha \cdot \mu_s$ mit $\alpha \cdot \mu_s = \text{const.}$ Wenn die Funktion $f(E)$ für B und Li dieselbe ist (z. B. $1/v$), so sollte gelten

$$\mu^{Li} = \frac{k^{Li}}{k^B} \cdot \mu^B + \left(\alpha \cdot \mu_s^{Li} - \frac{k^{Li}}{k^B} \cdot \alpha \cdot \mu_s^B \right), \quad (1)$$

d. h. μ^{Li} würde in diesem Falle eine lineare Funktion von μ^B sein.

Wenn kein scharfes Resonanzniveau, sondern ein breites Absorptionsband vorliegt, werden die Verhältnisse etwas verwickelter, schließlich ergibt sich aber derselbe Zusammenhang, wie eine ausführliche Rechnung zeigte.

Die experimentell gefundene Beziehung zwischen den Massenschwächungskoeffizienten in Bor und Lithium ist in Fig. 5 wiedergegeben. Sie erweist sich in der Tat als linear und entspricht der Gleichung:

$$\mu^{Li} = \mu^B \cdot 0.18 + 0.11. \quad (2)$$

Wir schließen daraus, daß die Energiefunktion $f(E)$ in beiden Fällen gleichartig ist. Der Faktor

$$0.18 = \frac{1}{5.5} = \frac{k^{Li}}{k^B} \quad (3)$$

¹⁾ B. Pontecorvo u. G. C. Wick, Ric. Scientif. **6** (2), 135, 220, 1936.
²⁾ N. Bohr u. F. Kalckar, Kgl. Danske Vidensk. Selsk., Math.-fys. Medd. **14**, Nr. 10, 1937.

stellt das Verhältnis des Absorptionsanteils in Lithium und Bor dar. Die Konstante 0,11 schreiben wir der Streuung zu, sie gestattet einen Schluß auf die Streuanteile.

Mit Hilfe der Beziehung $\mu = \sigma \cdot \frac{N}{A}$ (N = Loschmidtsche Zahl, A = Atomgewicht) gehen wir zu den Wirkungsquerschnitten σ über, die in Tabelle 1, Spalte 4 und 5, zusammengestellt sind. Der kleinste, in Spalte 5 vorkommende Wert von rund $3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$ gibt eine obere Schranke für die Summe der Streuanteile von Li und F. Nach den bisherigen Messungen des Wirkungsquerschnittes bei leichten, nicht absorbierenden Kernen¹⁾, sind die Werte für Elemente, die im periodischen System benachbart sind, bis zur Ordnungszahl 25 mindestens von gleicher Größenordnung und liegen zwischen 0,9 und etwa $4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. Würde man für alle in den verwendeten Absorbern vorkommenden Kerne (B, O, Li, F) versuchsweise den gleichen Streuanteil $\alpha \cdot \sigma_s$ annehmen, so würde man durch Vergleich von (1), (2) und (3) erhalten:

$$N \cdot \left(\frac{2}{A^{\text{Li}}} - \frac{0,18 \cdot \frac{5}{2}}{A^{\text{B}}} \right) \cdot \alpha \cdot \sigma_s = 0,11,$$

oder $\alpha \cdot \sigma_s = 0,7 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$, d. h. $\sigma_s \sim 1 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$. In Spalte 6 und 7 der Tabelle 1 sind die entsprechenden Werte ($2 \cdot 0,7 \cdot 10^{-24}$ bei LiF und $\frac{5}{2} \cdot 0,7 \cdot 10^{-24}$ bei B_2O_3) abgezogen. Das konstante Verhältnis der absorbierenden Querschnitte von B und Li sollte sein:

$$\frac{\sigma_a^{\text{B}}}{\sigma_a^{\text{Li}}} = \frac{k^{\text{B}} A^{\text{B}}}{k^{\text{Li}} A^{\text{Li}}} = 8,6.$$

Die experimentellen Einzelwerte dieses Verhältnisses zeigt Spalte 8 der Tabelle. Der Vollständigkeit halber sind die Resonanzenergien unter Voraussetzung einer Energie von 0,026 e-Volt für Dy-Neutronen berechnet worden und in Spalte 9 der Tabelle eingetragen. Auf die Absolutwerte der Energie soll nicht weiter eingegangen werden, weil für die Anordnung andere Gesichtspunkte maßgebend waren.

Das Ergebnis lautet: Die gemessenen Schwächungskoeffizienten für Neutronen verschiedener Energie lassen sich quantitativ durch die Annahme deuten, daß sie aus einem praktisch energieunabhängigen konstanten Streuanteil bestehen und aus einem Absorptionsanteil, der bei Bor und Lithium die gleiche Energieabhängigkeit zeigt. Wenn also die $1/v$ -Abhängigkeit bei der einen Substanz erfüllt ist, so gilt sie auch für die andere.

¹⁾ J. R. Dunning, G. P. Pegram, G. A. Fink u. D. P. Mitchell, Phys. Rev. **48**, 265, 1935; A. C. G. Mitchell, E. J. Murphy u. M. D. Whitaker, ebenda **50**, 133, 1936.

Zusammenfassung. Zwischen den Massenschwächungskoeffizienten von Bor und Lithium als Funktion der Neutronenenergie besteht ein linearer Zusammenhang (Fig. 1). Das Verhältnis der Massenabsorptionskoeffizienten wurde in einem ausgedehnten Energiebereich konstant zu 5,5 gefunden, wie zu erwarten ist, wenn für beide Stoffe das $1/v$ -Gesetz der Absorption gilt. Das Verhältnis der Absorptionsquerschnitte beträgt dann 8,6. Tabelle 1 enthält die Meßergebnisse.

Herrn Prof. Dr. W. Bothe danken wir herzlich für sein Interesse an dieser Untersuchung. Das verwendete Dysprosiurnoxyd verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. Dr. W. Prandtl.

Der eine von uns dankt für die Aufnahme ins Institut und für ein Liljevalch-Stipendium der Universität Stockholm.

Heidelberg. Institut für Physik am Kaiser Wilhehn-Institut für med. Forschung, Dezember 1937.

Versuche zur Falkenhagenschen Theorie der Zähigkeit verdünnter wässriger Lösungen starker Elektrolyte.

Von **Erik Asmus** in Breslau.

Mit 4 Abbildungen. (Eingegangen am 12. Januar 1938.)

Nach einer von Cox und Wolfenden angegebenen Differentialmethode wird die relative Zähigkeit stark verdünnter wässriger Lösungen von MgSO_4 , CuSO_4 und ZnSO_4 als Funktion der molaren Konzentration untersucht. Die von Cox und Wolfenden bei MgSO_4 festgestellte Diskrepanz zwischen ihren Versuchen und der Falkenhagenschen Theorie der Zähigkeit verdünnter wässriger Lösungen starker Elektrolyte wird bestätigt. Bei den beiden anderen untersuchten Salzen wird ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment gefunden.

1. Übersicht. Die Zähigkeit wässriger Lösungen starker Elektrolyte ist, wie man schon längere Zeit weiß, abhängig von der Konzentration des im Wasser gelösten Salzes, aber erst 1929 konnten Jones und Dole¹⁾ experimentell einen quantitativen Zusammenhang zwischen der Zähigkeit einer wässrigen Lösung und ihrer Konzentration aufzeigen. Sie fanden, daß die relative Fluidität φ (φ ist der reziproke Wert der relativen Zähigkeit, also $\varphi = \eta_0/\eta$; η ist die Zähigkeit der untersuchten Lösung, η_0 die Zähigkeit des reinen Lösungsmittels) sich in einem weiten Konzentrationsbereich darstellen läßt als

$$\varphi = \frac{\eta_0}{\eta} = 1 + A' \sqrt{c} + B' \cdot c \quad (1)$$

(A' und B' sind Konstanten, c die molare Konzentration). Etwas später zeigten Jones und Talley²⁾, daß die Gleichung

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c} + Bc \quad (2)$$

das Verhalten der Zähigkeit einer wässrigen Lösung als Funktion der molaren Konzentration des Salzes besser beschreibt als die Gleichung (1). Im selben Jahre erweiterten die Verfasser³⁾ die Gleichung (2) um ein weiteres Glied und stellten ihre Meßergebnisse dar in Form einer dreikonstantigen Gleichung

$$\frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{c} + Bc + Dc^2. \quad (3)$$

¹⁾ G. Jones u. M. Dole, Journ. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950, 1929. —

²⁾ G. Jones u. S. K. Talley, ebenda **55**, 624, 1933. — ³⁾ G. Jones u. S. K. Talley, ebenda **55**, 4124, 1933.

Das quadratische Glied macht sich im allgemeinen bei sehr kleinen Konzentrationen nicht bemerkbar, so daß man bei stark verdünnten Lösungen häufig mit der Gleichung (2) auskommt.

Die Gleichung (2) kann man nun wie folgt umformen:

$$\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \psi(\sqrt{c}) = A + B\sqrt{c}. \quad (4)$$

Trägt man in einem Koordinatensystem die Funktion ψ in Abhängigkeit von \sqrt{c} auf, so erhält man eine Gerade, welche die Ordinatenachse im Punkte A schneidet und die Neigung B besitzt. Durch diese Art der Darstellung lassen sich also die Konstanten der Gleichung (2) direkt aus dem Verlauf der Funktion $\psi(\sqrt{c})$ ablesen. Ist das quadratische Glied Dc^2 in der Gleichung (3) nicht sehr klein gegenüber den anderen Gliedern, dann hat die Funktion ψ die Form $\psi = A + Bc^{1/2} + Dc^{3/2}$ und weicht bei größeren Konzentrationen von der Form einer Geraden ab.

Falkenhagen und Dole¹⁾ griffen 1929 das Problem der Zähigkeit wässriger Lösungen starker Elektrolyte theoretisch an. Sie gingen von der elektrostatischen Theorie der Elektrolyte von Debye aus und konnten zeigen, daß im Grenzfall unendlich hoher Verdünnungen für die Zähigkeit einer wässrigen Lösung eines starken Elektrolyten die Gleichung

$$\eta = \eta_0(1 + A\sqrt{c}) \quad (5)$$

— die bis zum zweiten Gliede mit der experimentell ermittelten Gleichung (3) identisch ist — gelten müsse. Es gelang den Verfassern auch, den Wert des Koeffizienten A , welcher sich ja als

$$A = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\frac{\eta}{\eta_0} - 1}{\sqrt{c}} \right) \quad (6)$$

darstellt, zu berechnen: allerdings zunächst nur unter der Voraussetzung, daß das gelöste Salz in zwei Ionen gleicher Beweglichkeit dissoziiere. In einer ganzen Reihe weiterer theoretischer Arbeiten konnte dann Falkenhagen²⁾ zum Teil in Zusammenarbeit mit Vernon³⁾ die Berechnung des Koeffizienten A für beliebige einfache starke Elektrolyte durchführen.

¹⁾ H. Falkenhagen u. M. Dole, Phys. ZS. **30**, 611, 1929. — ²⁾ H. Falkenhagen, ebenda **32**, 745, 1931. — ³⁾ H. Falkenhagen u. E. L. Vernon, ebenda **33**, 140, 1932; H. Falkenhagen u. E. L. Vernon, Phil. Mag. (7) **14**, 537, 1932.

Für den speziellen Fall eines binären Elektrolyten berechnet sich der Koeffizient A nach Falkenhagen zu

$$A = \frac{1,45 z^2}{\eta_0 \sqrt{2 \varepsilon T}} \left[\frac{l_1 + l_2}{4 l_1 l_2} - \frac{(l_1 - l_2)^2 (1 - \sqrt{2})^2}{l_1 l_2 (l_1 + l_2)} \right]. \quad (7)$$

Dabei bedeuten: η_0 die Zähigkeit und ε die Dielektrizitätskonstante des reinen Lösungsmittels; T die absolute Temperatur der Lösung; z den absoluten Betrag der Wertigkeit der beiden Ionen, in die das Salz in der Lösung dissoziiert; l_1 und l_2 die Ionenäquivalentleitfähigkeiten (gemessen in $\text{Ohm}^{-1} \text{cm}^2$), deren Summe bekanntlich die Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung gibt.

Wie man der Gleichung (7) entnimmt, hängt der Wert des Koeffizienten A unter anderem vom Valenztypus des gelösten Salzes ab.

Die Gleichung (7) und die hier nicht wiedergegebene Gleichung für den allgemeinen Fall nichtbinärer Elektrolyte kann nun so geprüft werden, daß man experimentell die Zähigkeit einer wässrigen Lösung in Abhängigkeit von der molaren Konzentration bestimmt, aus den gemessenen Werten die Funktion $\eta(\sqrt{c})$ bildet und diese gegen die Wurzel aus der molaren Konzentration in einem Koordinatensystem aufträgt. Die Messungen müssen dabei so weit in das Gebiet starker Verdünnungen fortgesetzt werden, bis die Funktion $\eta(\sqrt{c})$ geradlinigen Verlauf annimmt. Durch Extrapolation des geradlinigen Kurventeiles bis zu seinem Schnitt mit der Ordinatenachse erhält man dann den Koeffizienten A .

Eine ganze Reihe von Arbeiten englischer und amerikanischer Autoren, auf die hier nicht im einzelnen eingegangen werden soll, beschäftigte sich in den letzten Jahren mit der experimentellen Prüfung der theoretischen Werte für den Koeffizienten A . Dabei zeigte es sich, daß beim 1—1-Typus (Salze von der Art KCl , LiNO_3 usw.) die experimentell ermittelten Werte für A innerhalb der Fehlergrenzen ganz ausgezeichnet mit den von der Theorie geforderten übereinstimmten. Bei den wenigen untersuchten Salzen vom Typus 2—1 (BaCl_2) und 3—1 (LaCl_3) zeigten sich geringe Abweichungen von der Theorie, die aber vielleicht darauf zurückzuführen sind, daß die in die theoretische Formel für A eingehenden Ionenäquivalentleitfähigkeiten nicht genau genug gemessen sind.

Bei dem einzigen bis jetzt untersuchten Salz vom Typus 2—2 (MgSO_4) trat nach Messungen von Cox und Wolfenden¹⁾ aber eine so große Ab-

¹⁾ W. M. Cox u. J. H. Wolfenden, Proc. Roy. Soc. London (A) **145**, 475, 1934.

weichung des experimentell ermittelten Wertes A von der Theorie auf ($A_{\text{theor}} = 0,022$, $A_{\text{exp}} = 0,0066 \pm 0,0005$ bei 18°C), daß man diese Diskrepanz nicht durch etwas fehlerhafte Messung der Ionenäquivalentleitfähigkeiten erklären kann.

Die Aufgabe der vorliegenden Arbeit sollte nun sein, bei einer anderen Temperatur ($t = 25^\circ \text{C}$) nochmals den Wert von A für MgSO_4 zu bestimmen und noch zwei weitere Salze desselben Valenztyps, nämlich CuSO_4 und ZnSO_4 , zu untersuchen¹⁾.

2. *Meßmethode und Meßapparatur.* Die experimentelle Bestimmung der relativen Zähigkeit η/η_0 einer wässrigen Lösung geschieht mit einem Ostwaldschen Viskosimeter unter Benutzung des Gesetzes von Poiseuille. Hiernach ist

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \cdot \frac{\varrho - \varrho_L}{\varrho_0 - \varrho_L} \quad (8)$$

(ϱ Dichte der Lösung, ϱ_0 Dichte des Wassers, ϱ_L Dichte der Luft, τ Ausströmungszeit der Lösung, τ_0 Ausströmungszeit des Wassers). Nun ist aber der zweite Faktor (vgl. hierzu z. B. Kohlrausch, Lehrbuch der praktischen Physik, 15. Aufl., S. 62) identisch mit dem scheinbaren spezifischen Gewicht S der Lösung, wie es bei pyknometrischer Bestimmung der Dichte sich als das Gewichtsverhältnis gleicher Volumina Lösung und Wasser bei gleicher Temperatur und Wägung in Luft ergibt. Danach geht Gleichung (8) in die Form über

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{\tau}{\tau_0} \cdot S. \quad (9)$$

Da die Versuche bei äußerst geringen Konzentrationen gemacht werden — bei der vorliegenden Arbeit wurde im Konzentrationsgebiet $c = 0,0003$ bis $0,009$ Mol/Liter gearbeitet —, sind die Zähigkeiten der untersuchten Lösungen nur wenige Promille größer als die Zähigkeit des reinen Lösungsmittels, mithin η/η_0 nur wenig größer als 1. Die im Endergebnis aufzutragende Funktion η enthält im Zähler den Ausdruck $(\eta/\eta_0 - 1)$, also die Differenz zweier bis auf wenige Promille gleicher Größen. Will man daher die Funktion η auf etwa 1% genau ermitteln, dann muß die relative Zähigkeit der untersuchten Lösung auf wenige Hundertstel Promille bestimmt werden.

¹⁾ Weitere Untersuchungen über die Zähigkeit von wässrigen Lösungen starker Elektrolyte höheren Valenztyps, sowie über die Zähigkeit von Mischungen sind im Gange.

Die bequemste Methode zur Erzielung so hoher Genauigkeiten bei der Zähigkeitsmessung ist die von Cox und Wolfenden (a. a. O.) angegebene Differentialmethode. Die Versuche werden nicht mit einem, sondern mit zwei möglichst gleichen Viskosimetern vorgenommen. In dem einen Viskosimeter (I) befindet sich eine beliebige Vergleichsflüssigkeit, etwa reines Wasser, in dem anderen Viskosimeter (II) nacheinander gleichbleibende Volumina reinen Wassers und der zu untersuchenden Lösungen. Die beiden Viskosimeter werden zunächst mit reinem Wasser gefüllt und die Füllmengen so abgeglichen, daß die Auslaufzeiten beider Flüssigkeiten fast gleich sind. Es sei τ_1 die Ausströmungszeit des reinen Wassers beim Viskosimeter I, τ_0 die Ausströmungszeit des reinen Wassers beim Viskosimeter II; das Verhältnis der Ausströmungszeiten sei τ_1/τ_0 . Nun werden in das Viskosimeter II wenige Kubikzentimeter einer konzentrierten Stammlösung eingebracht, nach Durchmischung der Flüssigkeit wird die gleiche Menge wieder abpipettiert, so daß im Viskosimeter das ursprüngliche Flüssigkeitsvolumen enthalten ist. Es sei jetzt τ die Durchflußzeit der Lösung. Es ist dann das gesuchte Verhältnis $\frac{\tau}{\tau_0} = \frac{\tau}{\tau_1} \cdot \frac{\tau_1}{\tau_0}$. Da nun die Ausströmungszeiten in beiden Viskosimetern fast gleich sind, erübrigt sich eine genaue Absolutbestimmung derselben, denn es ist z. B.

$$\frac{\tau_1}{\tau_0} = 1 + \frac{\tau_1 - \tau_0}{\tau_0}. \quad (10)$$

Man mißt also einfach statt des Verhältnisses der Ausströmungszeiten ihre Differenz und die Strömungsdauer bei einem der beiden Viskosimeter, die aber nicht genauer bekannt zu sein braucht, als die Differenz der Ausströmungszeiten.

Die Methode hat noch einen weiteren Vorteil gegenüber den sonst üblichen; da das Ausströmen in beiden Viskosimetern gleichzeitig erfolgt, wird der gemessene Zähigkeitswert praktisch gar nicht durch kleine Temperatur- und Luftdruckschwankungen beeinflusst.

Bei den im folgenden beschriebenen Versuchen wurden zwei, soweit es glastechnisch möglich war, gleiche Viskosimeter verwendet, deren Konstruktion aus Fig. 1 hervorgeht.

Die Viskosimeter waren starr in einem Gestell befestigt und befanden sich während der Messung in einem Wasserbade von etwa 40 Liter Inhalt. Das Wasser wurde durch ein kräftiges Rührwerk in ständiger Bewegung gehalten. Die Temperatur des Wasserbades wurde durch eine Heizvorrichtung, die über ein Relais von einem Kontaktthermometer betätigt

wurde, auf der konstanten Höhe von 25°C gehalten. Die Temperaturschwankungen, bedingt durch das periodische Ein- und Ausschalten der Heizvorrichtung, betrugen nur einige Tausendstel Grad. Die Differenzen der Ausströmungszeiten wurden mit einer Stoppuhr gemessen, die 0,02 Sekunden abzulesen gestattete; sie waren von der Größenordnung einiger Sekunden, bei einer Ausströmungszeit $\tau_0 = 3199$ Sek.

Die Herstellung der Lösungen variabler Konzentration geschah, wie schon erwähnt, durch Einbringen weniger Kubikzentimeter einer kon-

zentrierten Stammlösung unter Benutzung einer Meßpipette, die auf $0,001\text{ cm}^3$ genau abzulesen war. Nach Einbringen der konzentrierten Lösung wurde die Flüssigkeit durch hindurchperlende, mit Wasserdampf gesättigte Luft durchgerührt und dann von der Mischung mit derselben Meßpipette soviel herausgenommen, daß das ursprüngliche Volumen wieder hergestellt war. Das Einbringen und Herausnehmen der Flüssigkeit geschah durch den seitlich am Viskosimeter angeblasenen Hals.

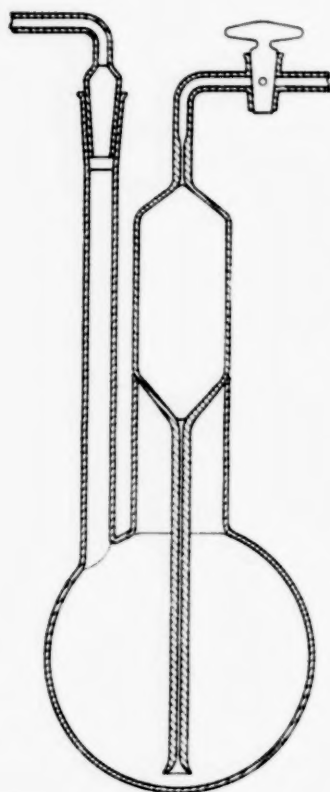


Fig. 1. Bei den Versuchen benutztes Viskosimeter.

Die Bestimmung der Größe S , des scheinbaren spezifischen Gewichtes, wurde nicht für jede Lösung einzeln vorgenommen. Erfahrungsgemäß ist bei stark verdünnten Lösungen S eine lineare Funktion der Konzentration c , läßt sich also in der Form

$$S = 1 + \alpha c \quad (11)$$

darstellen. Es wurde nun aus den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein für die Konzentration $c = 0,0625$ Mol/Liter die absolute Dichte wässriger Lösungen von MgSO_4 , CuSO_4 und ZnSO_4 bei 25°C entnommen, daraus S ausgerechnet und durch Einsetzen dieses Wertes in die Gleichung (11) der Koeffizient α bestimmt. Unter Benutzung dieses Koeffizienten α in der Gleichung (11) wurde dann für eine im Konzentrationsbereiche der ausgeführten Zähigkeitsmessungen liegende Lösung das scheinbare spezifische Gewicht berechnet und gleichzeitig experimentell bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen waren die im Versuch ermittelten Werte für S stets mit den gerechneten identisch. Damit war erwiesen, daß eine lineare Interpolation im ganzen verwendeten Konzentrationsbereich statthaft war.

Zur Ermittlung der relativen Zähigkeit der wässrigen Lösungen wurde vor jeder Versuchsreihe der Faktor τ_1/τ_0 bestimmt. Da dieser Faktor die absolute Lage der Funktion ψ im Koordinatensystem bestimmt, mußte er besonders sorgfältig als Mittel von mindestens fünf Einzelmessungen bestimmt werden. Die Werte von τ/τ_1 wurden im allgemeinen als Mittel von zwei Einzelmessungen genommen.

Das bei den Versuchen verwendete Wasser war Leitfähigkeitswasser mit einer Leitfähigkeit 1,3 bis $1,8 \cdot 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Die Salze waren als garantiert reine Reagenzien von Schering-Kahlbaum bezogen.

Eine Hagenbachsche Korrektur der gemessenen Zähigkeitswerte war nicht notwendig.

3. Versuchsergebnisse. Die nachstehenden Tabellen geben die gemessenen Werte für die drei Salze wieder.

c	\sqrt{c}	s	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$\eta' = \frac{\eta}{\sqrt{c}} - 1$
MgSO₄.				
0,000 587	0,0242	1,000 08	1,000 66	0,0272
0,000 979	0,0313	1,000 13	1,001 06	0,0338
0,001 442	0,0380	1,000 20	1,001 46	0,0384
0,001 949	0,0442	1,000 27	1,002 01	0,0454
0,002 580	0,0508	1,000 35	1,002 45	0,0481
0,003 388	0,0582	1,000 47	1,003 02	0,0519
0,004 225	0,0650	1,000 58	1,003 88	0,0597
0,005 171	0,0719	1,000 71	1,004 78	0,0664
CuSO₄.				
0,000 341	0,0185	1,000 06	1,000 61	0,0331
0,000 679	0,0261	1,000 11	1,000 94	0,0362
0,000 696	0,0264	1,000 11	1,000 99	0,0378
0,001 014	0,0319	1,000 17	1,001 24	0,0388
0,001 424	0,0377	1,000 23	1,001 63	0,0432
0,002 020	0,0449	1,000 33	1,002 15	0,0479
0,002 678	0,0518	1,000 44	1,002 73	0,0528
0,003 173	0,0563	1,000 52	1,003 06	0,0543
0,003 663	0,0605	1,000 60	1,003 32	0,0549
0,004 387	0,0662	1,000 72	1,003 88	0,0585
0,005 097	0,0714	1,000 84	1,004 38	0,0614
0,005 792	0,0761	1,000 95	1,004 87	0,0640
0,006 692	0,0818	1,001 10	1,005 48	0,0669
0,007 990	0,0894	1,001 31	1,006 29	0,0703
0,009 238	0,0961	1,001 52	1,007 21	0,0750

c	\sqrt{c}	s	$\frac{\eta}{\eta_0}$	$d = \frac{\eta}{\eta_0} - 1$
ZnSO₄.				
0,000 306	0,0175	1,000 05	1,000 56	0,0321
0,000 610	0,0247	1,000 09	1,000 82	0,0334
0,001 008	0,0317	1,000 15	1,001 19	0,0374
0,001 449	0,0381	1,000 22	1,001 50	0,0395
0,001 933	0,0440	1,000 29	1,001 87	0,0425
0,002 556	0,0506	1,000 38	1,002 36	0,0467
0,003 303	0,0575	1,000 49	1,002 90	0,0505
0,004 209	0,0649	1,000 63	1,003 48	0,0535
0,005 517	0,0743	1,000 83	1,004 49	0,0604
0,006 775	0,0823	1,001 01	1,005 39	0,0655
0,008 742	0,0935	1,001 31	1,006 63	0,0709

Die Fig. 2, 3 und 4 geben den Verlauf der Funktion ψ für die drei untersuchten Salze wieder. In der Fig. 2 sind neben den gemessenen Werten

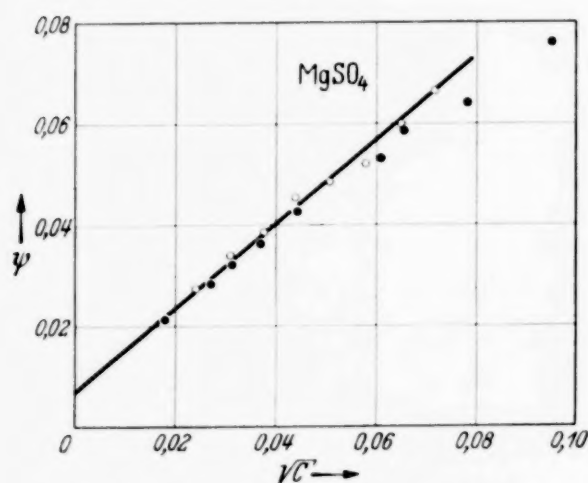


Fig. 2. Verlauf der Funktion ψ für MgSO₄ bei 25° C.

● Werte gemessen von Cox und Wolfenden bei 18° C.

für ψ auch die von Cox und Wolfenden bei 18° C beobachteten eingetragen. Man sieht deutlich, daß die vorliegenden Messungen die Beobachtung von Cox und Wolfenden bestätigen. Daß die beobachteten Werte bei höheren Konzentrationen von denen der englischen Autoren abweichen, liegt durchaus in der Natur der Sache, denn die vorliegenden Messungen sind bei einer um 7° höheren Temperatur gemacht. Auch

die bei geringen Konzentrationen beobachteten Werte liegen im Mittel etwas höher als die Werte von Cox und Wolfenden, es geht jedoch eindeutig

aus dem Verlauf der Kurve $\frac{\eta}{\eta_0} - 1 = \psi(\sqrt{c})$ hervor, daß auch bei einer

Temperatur von 25° C dieselbe Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment besteht, wie bei 18°. Der nach Gleichung (7) für MgSO₄ ausgerechnete Wert für A ist bei 25° C = 0,022; aus dem experimentell ermittelten Verlauf von ψ ergibt sich jedoch für A der Wert $0,0070 \pm 0,0005$ und $B = 0,083$.

Die von Cox und Wolfenden angegebenen Werte sind $A = 0,0066$ und $B = 0,081$, also innerhalb der Meßgenauigkeit identisch mit den jetzt ermittelten.

Für CuSO_4 und ZnSO_4 ergeben sich nach Gleichung (7) für A die gleichen theoretischen Werte, nämlich $A = 0,023$. Aus der Fig. 3 und 4 ersieht man leicht, daß sich experimentell innerhalb der Zeichengenauigkeit der theoretisch geforderte Wert ergibt. Beim CuSO_4 ist der Verlauf der Funktion ψ im ganzen gemessenen Gebiet geradlinig, so daß es einen Sinn hat, eine lineare Ausgleichung der gemessenen Werte nach der Methode der kleinsten Quadrate vorzunehmen; hierbei erhält man für A den Wert $0,0230 \pm 0,0005$ und für B 0,539. Beim ZnSO_4 zeigt die Funktion ψ bei höheren Konzentrationen eine deutliche Krümmung, hier hat ein linearer Ausgleich keinen Sinn und die Extrapolation der Kurve bis zum Schnitt mit der Ordinatenachse ist mit einer gewissen Willkür verbunden.

Jedoch kann auch hier von einer Abweichung des Experiments von der Theorie keine Rede sein, denn der Wert für A kann mit $0,023 \pm 0,001$ angegeben werden; für B erhält man 0,46.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Herrn Prof. Dr. C. Schaefer für die Überlassung der Institutsmittel, sowie für das dieser Arbeit entgegengebrachte Interesse zu danken.

Breslau, Physikal. Institut der Universität, 10. Januar 1938.

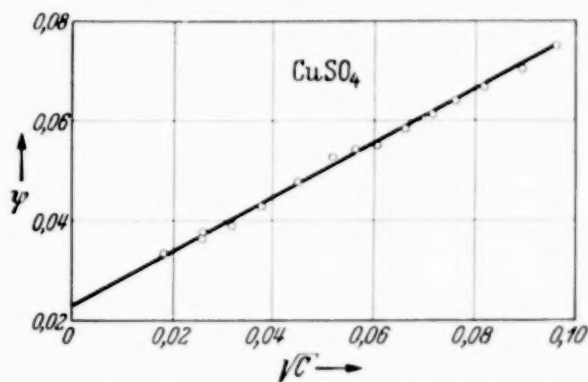


Fig. 3. Verlauf der Funktion ψ für CuSO_4 bei 25°C .

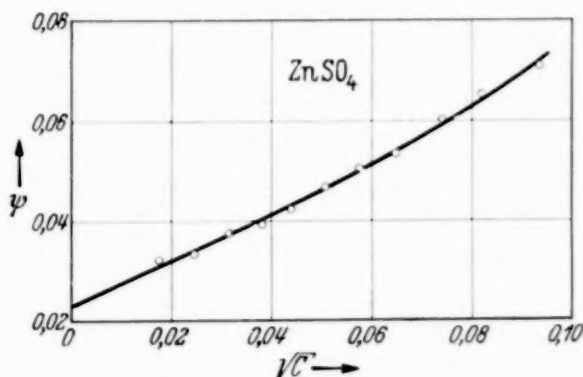


Fig. 4. Verlauf der Funktion ψ für ZnSO_4 bei 25°C .

Ein Beitrag zur Frage der Selbstbestäubung der Kathode in der Glimmentladung¹⁾.

Von **Heinz Fischer** in Darmstadt.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 20. Januar 1938.)

Der Rückfluß der Zerstäubung nach der Kathode wird direkt experimentell nachgewiesen. Es wird untersucht, ob Störungen des Gleichgewichts zwischen Neuzerstäubung und Rückfluß die Elektronenablösung an der Kathode (γ -Koeffizient) verändern. Der Einfluß, den Änderungen der Entladungsbedingungen auf die Kathodenoberfläche und den γ -Koeffizienten haben, wird beobachtet.

Verschiedentlich wird in Arbeiten über die Kathodenzerstäubung die Frage behandelt, ob und in welchem Umfang ein Rückfluß des zerstäubten Materials nach der Kathode stattfindet. v. Hippel²⁾ erwartet auf Grund einer aus spektroskopischen Beobachtungen abgeleiteten Beziehung, daß etwa 90% der gesamten Bestäubung nach der Kathodenoberfläche zurückkehrt. Aus Untersuchungen von Güntherschulze³⁾ scheint indirekt hervorzugehen, daß der Rückfluß bedeutend ist. Blechschmidt⁴⁾ beobachtete auf der Kathode einen abwischbaren Staub, den er als Rückfluß der Zerstäubung deutete.

In diesem Zusammenhang scheint uns auch die Frage von Interesse, wieweit die zur Kathode rückfließende Zerstäubung die Kathodenoberfläche beeinflusst⁴⁾ und dadurch irgendwie vielleicht auch in Verbindung mit Gasanlagerung einen Einfluß auf die Elektronenemission (γ -Koeffizient) an der Kathode und damit auf den Mechanismus der Entladung ausübt. Es soll anschließend ein Versuch beschrieben werden, der den Rückfluß des Kathodenmaterials als Beschlag auf der Kathode *direkt* zeigt und eine Untersuchung ermöglicht, ob diese Selbstbestäubung den γ -Koeffizienten beeinflusst. Ist ein solcher Effekt vorhanden, so muß er in Erscheinung treten, wenn das Gleichgewicht zwischen Neuzerstäubung und Rückfluß gestört und die Kathodenoberfläche durch Beschläge von rückfließendem Material abgeändert wird. Bereits kleine Änderungen des γ -Koeffizienten bewirken Hysterese in der Stromspannungscharakteristik der Entladung.

¹⁾ Vorgetragen auf der Tagung des Gauvereins Hessen der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Bad Nauheim am 28. Mai 1937. — ²⁾ A. v. Hippel, Ann. d. Phys. **81**, 1067, 1926. — ³⁾ A. Güntherschulze, ZS. f. Phys. **38**, 583, 1926. — ⁴⁾ E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **81**, 999, 1926. E. Blechschmidt beobachtete in Fällen, wo nach seiner Ansicht der Rückfluß nach der Kathode groß war, weniger aufgeraute Kathodenoberflächen.

Versuchsanordnung.

Als Entladungsgefäß diente eine große Glasglocke, die auf einer aufgeschliffenen Grundplatte an der Umrandung aufgekittet war. Die ebene Kathode, 58 mm Durchmesser, war wassergekühlt. Durch entsprechende Isolation war dafür gesorgt, daß die Entladung nur an der Oberfläche der Kathode ansetzen konnte. Anode war ein weiter Metallzylinder (Anordnung siehe Fig. 1). Die Versuche machten es notwendig, daß der Kathode während des Betriebes der Entladung Metallnetze bzw. Glasseibchen angenähert werden konnten. Dies ermöglichte ein Drehmechanismus am Glockenhals. Einzelheiten der Apparatur mögen aus einer früheren Arbeit entnommen werden¹⁾.

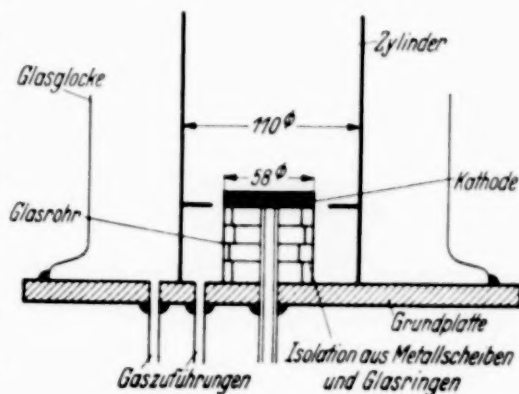


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Das Gas wurde mit gekühlter Kohle und einer Entladung zwischen Mg-Elektroden gereinigt. Die Gasreinheit wurde durch einen Steinheil-Dreiprismen-Glasspektrograph kontrolliert²⁾. Die Reinigung der Metallteile des Entladungsraumes geschah durch mehrtägige Strombelastung und Kathodenzerstäubung bei strömendem Gas. Eine empfindliche Prüfung der Gasreinheit und der Reinheit der Kathodenoberfläche wurde ermöglicht durch den außerordentlichen Einfluß, den Verunreinigungen auf den Kathodenfall der Entladung haben. Durch Vergleich der unter bestimmten Bedingungen wiederholten Kathodenfallmessungen konnte gezeigt werden, daß der Dampfdruck der Kittung an der Umrandung des Rezipienten und am Drehmechanismus bei nicht erneuerter Gasfüllung des Entladungsgefäßes erst nach mehr als 6 bis 10 Stunden meßbare Verunreinigungen bewirkte. Um den nicht kontrollierbaren Einfluß von allgemeiner Gaserwärmung auf ein Minimum zu beschränken, wurden die Meßwerte, Stromstärke und Brennspannung unmittelbar nach dem Einschalten der Entladung abgelesen. Die Eindeutigkeit solcher Meßpunkte wurde durch umfangreiche Vorversuche sichergestellt. Da die Anode (Metallzylinder) in das Glimmlicht hineinragte, entsprechen die gemessenen Brennspannungen den Kathodenfällen. Die Untersuchungen wurden bei Drucken um 1 Torr und anomalem Kathodenfall von etwa 1000 Volt in den Gasen H_2 , He und Ne an den Kathodenmaterialien Messing, Al und Ag durchgeführt.

¹⁾ W. Weizel u. H. Fischer, Ann. d. Phys. **24**, 209, 1935. — ²⁾ Als einzige Verunreinigung waren H_α und H_β im Spektrum festzustellen.

Versuche.

Ein im Fallraum einer Glimmentladung stehender Gegenstand wirft einen scharfen Schatten nach der Kathode. Der Schatten entsteht, weil die aus dem Glimmlicht nach der Kathode beschleunigten Ionen abgeschattet werden. Diese Erscheinung wurde von Meyer und Schüler¹⁾ vor längerer Zeit untersucht. Am Fuße des Schattens auf der Kathode bildet sich in kurzer Zeit ein Beschlag. Ein schattenwerfendes Netz wird auf der Kathode scharf abgebildet. Auch dieser Beschlag wurde bereits von Meyer und Schüler^{1) 2)} beobachtet. Während jedoch Meyer und Schüler in Luft arbeiteten und ihren Beschlag durch eine Oxydation der Kathodenoberfläche erklärten³⁾, zeigen unsere Versuche, daß auch bei reinen Verhältnissen in Edelgasen ein Beschlag auf der Kathode entsteht.

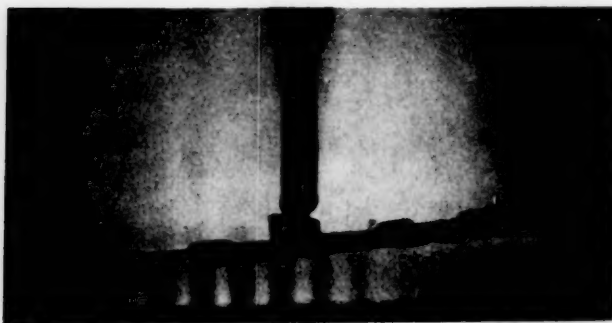


Fig. 2a. Netz mit Schatten.

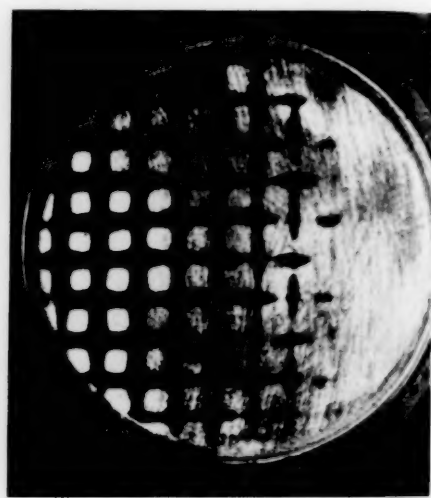


Fig. 2b. Beschlag auf der Kathode.

Fig. 2 zeigt die beschriebenen Schatten und den Beschlag auf der Kathode. Der schattenwerfende Gegenstand, in diesem Falle ein Netz (siehe Fig. 2a oben), ist schief gestellt, um das Verhalten von Schatten und Beschlag in Abhängigkeit vom Abstand sichtbar zu machen. Die Entladung brannte in He bei 1 Torr, die Kathode und das Netz bestanden aus Messing, die Stromstärke betrug 30 mA, der Kathodenfall ~ 1400 Volt. Die Abbildung auf der Kathode (siehe Fig. 2b) entstand in 10 Minuten Betriebsdauer.

Es bestehen zunächst für das Zustandekommen des Beschlags auf der Kathodenoberfläche verschiedene Möglichkeiten, die diskutiert werden müssen.

¹⁾ E. Meyer u. H. Schüler, Ann. d. Phys. **56**, 507, 1918. — ²⁾ A. Wehnelt, Wied. Ann. **67**, 421, 1899; Ann. d. Phys. **10**, 561, 1903; G. C. Schmidt, ebenda **9**, 709, 1902. — ³⁾ Auf einen Deutungsversuch von E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **81**, 1010, 1926 sei hingewiesen.

Den Versuch, diesen Beschlag durch Oxydation der Kathodenoberfläche zu erklären, muß abgelehnt werden, da der Effekt bei reinsten Bedingungen in H_2 und He^1) an den Kathodenmaterialien Ag, Al (nur schwach) und Messing auftrat. Viel Sorgfalt wurde auf die Gasreinigung und Reinigung der Metallteile im Entladungsraum verwendet. Der schattenwerfende Gegenstand wurde, wenn aus Metall, der Kathode erst angenähert, nachdem er sowohl wie die Kathode selbst durch langdauernde Strombelastung und Zerstäubung sowohl von Oberflächenverunreinigungen als auch Oxydhäuten befreit worden war. Damit entfällt die Möglichkeit, den in kurzer Zeit (2 bis 10 Min.) sich ausbildenden Beschlag durch Verunreinigungen zu erklären, die aus der Entladung auf die Kathode gebracht sein könnten, insbesondere auch die außerordentliche Empfindlichkeit des Kathodenfalles gegen Verunreinigungen der Kathode, Verunreinigungen leicht erkennbar machen würde.

Um die Möglichkeit zu prüfen, daß der Beschlag durch eine Zerstäubung des schattenwerfenden Gegenstandes entsteht, wurden neben Metalldrähten auch Glasstäbchen in die Entladung gebracht. Aus der Tatsache, daß die Beschläge unter den Glasstäbchen und den Metalldrähten vollkommen gleich waren, geht einwandfrei hervor, daß der Beschlag nicht durch eine Zerstäubung des schattenwerfenden Körpers entsteht. Bei breitem Schatten zeigte sich beim Beschlag vom Rande nach der Mitte eine Intensitätsabnahme (siehe Fig. 3).



Fig. 3. Beschläge bei breitem Schatten.
Entladung in He , 1 Torr, Messingkathode, 30 mA,
~ 1400 Volt, Figur nach 10 Min. Betriebsdauer.

Fig. 3 zeigt zwei Beschläge auf der Kathode. Der linke Beschlag entstand unter einem Glasblättchen, der rechte unter einem gleichgroßen Aluminiumblättchen. Beide Beschläge sind vollkommen gleich, die Intensitätsabnahme nach der Mitte ist auf dem Bilde zu erkennen. Bei genauer

¹) Kathodenzerstäubung in He wurde an allen Kathodenmaterialien bei Kathodenfällen bei etwa 1000 bis 1400 Volt beobachtet. Nach A. Güntherschulze (ZS. f. Phys. **62**, 616, 1930) soll in reinem He bei Spannungen, die allerdings etwas niedriger waren, keine Kathodenzerstäubung auftreten.

Betrachtung bemerkt man, daß auf ein schmales Beschlagsmaximum am äußersten Rande und einer Intensitätsabnahme ein weiteres Maximum folgt. Spektralanalyse der Beschläge unter Benutzung eines Zeiss'schen Funken-erzeugers ergab Zink- und Kupferlinien (Messingkathode). Der Beschlag unter dem Aluminiumblättchen zeigte schwache Aluminiumlinien. Die Kratzer auf der Kathodenoberfläche entstanden durch das Abschmirgeln der Kathodenoberfläche. Bei den folgenden Untersuchungen über das Verhalten des γ -Koeffizienten mit der Oberfläche wurde die Kathodenoberfläche vor den Versuchen poliert.

Ergebnisse.

Mit den beschriebenen Versuchen scheint sichergestellt, daß der Beschlag durch den Rückfluß des zerstäubten Materials nach der Kathode entsteht. Naturgemäß verhindert in der unbehinderten Entladung der Aufprall der Gasionen einen Beschlag und es tritt ein Gleichgewicht zwischen Rückdiffusion und Neuzerstäubung ein. In der behinderten Glimmentladung am Fuße der Schatten macht jedoch der Mangel an Gasionen einen sichtbaren Niederschlag möglich. Bei breitem Schatten zeigt die Intensitätsabnahme nach der Mitte die seitliche Diffusion des Metaldampfes in das ionenarme, nicht selbstzerstäubende Schattengebiet. Der Umfang des Rückflusses nach der Kathode geht aus der raschen Ausbildung des Beschlages hervor. Während auf der die Kathode begrenzenden Glaswand erst nach längerer Zeit ein sichtbarer Beschlag auftrat, zeigte sich auf der Kathode schon nach wenigen Minuten die Abbildung. Die Größe der Selbstbestäubung der Kathode nimmt mit der Gesamtzerstäubung zu. Nicht ohne weiteres zu erklären sind die Niederschlagsmaxima (siehe Fig. 3), die seitlich am Rande des Beschlages auftreten. An seinem äußersten Rande ihm folgend, entsteht eine deutliche Einkerbung in die Kathode. Das Auftreten dieser Effekte, die offenbar eine Parallele zu den Beobachtungen von Münster¹⁾ bilden, ist vermutlich durch die speziellen Feldverhältnisse in der Versuchsanordnung begründet. Untersuchungen an Kathoden, deren Oberfläche noch Flecke hatte, zeigten, wenn die Abbildung in der Nähe der Flecke verlief, an diesen Stellen in der Abbildung eine deutliche Anreicherung von Verunreinigungen.

Einfluß der Bestäubung auf den γ -Koeffizienten. Die Möglichkeit, in der behinderten Entladung das Gleichgewicht zwischen Neuzerstäubung und Rückfluß nach der Kathode zu stören und durch Anreicherung von

¹⁾ Cl. Münster, ZS. f. Phys. **75**, 716, 1932.

rückfließendem Material die Oberfläche der Kathode abzuändern, gestattet es, den Einfluß solcher Effekte auf den γ -Koeffizienten der Kathodenoberfläche zu untersuchen. Änderungen des γ -Koeffizienten verursachen eine Hysteresis in der Stromspannungscharakteristik. Wir haben daher die Kathodenfälle V beobachtet, die sich einstellten, wenn sich die Kathodenoberfläche nach langem Betrieb im Gleichgewicht befand und mit den Kathodenfällen V' verglichen, die auftraten, nachdem auf der Kathode Beschläge von rückfließendem Material angebracht worden waren. Die Beschläge wurden angebracht durch eine vorübergehende Annäherung eines Systems von sechs schmalen, parallel angeordneten Glasscheibchen in den Fallraum der Entladung. Die Beobachtungen ergaben keine eindeutigen Unterschiede der Kathodenfälle V und V' , so daß bei den untersuchten Gasen He und H_2 und den Kathodenmaterialien Ag, Messing, Al Störungen des Gleichgewichtes von Zerstäubung und Rückfluß einen nur unbedeutenden Einfluß auf den γ -Koeffizienten haben.

Beispiel:

Tabelle 1. Kathodenfälle V vor und nach der Anbringung von Beschlägen.

Gas	Kathode	p_{Torr}	i_{mA}	V_{Volt}	Anbringung der Beschläge			V'_{Volt}
					i_{mA}	V_{Volt}	Zeit	
He	Al	2	40	970	30	~ 1400	10 min	970
He	Ag	2	40	780	30	~ 1300	10 min	770

Abhängigkeit des γ -Koeffizienten von der Kathodenoberfläche. Die definierten Entladungsbedingungen bei den Untersuchungen gestatteten es, langdauernde Versuche anzustellen, wieweit ganz allgemein die von den Entladungsbedingungen abhängige Struktur der Kathodenoberfläche einen Einfluß auf den γ -Koeffizienten hat. Bei den Verhältnissen, wie sie an der Kathode in der Entladung vorliegen, ist prinzipiell mit zwei verschiedenen Effekten zu rechnen. 1. Abhängigkeit des γ -Koeffizienten von der durch die Entladungsbedingungen verursachten Grobstruktur der Kathodenoberfläche. Wie von Blechschmidt¹⁾ und Baum²⁾ beobachtet wurde, wird die Kathodenoberfläche auch äußerlich von den Versuchsbedingungen der Entladung beeinflußt. Große Stromdichten und hohe Kathodenfälle

¹⁾ E. Blechschmidt, Ann. d. Phys. **81**, 999, 1926. — ²⁾ Th. Baum, ZS. f. Phys. **40**, 686, 1927.

verursachen raue Oberflächen. 2. Effekte, die in irgendeiner Form durch die Gasaufnahme der Kathode in der Entladung bedingt sind^{1) 2)}.

Die Struktur der Kathodenoberfläche wird Änderungen der Versuchsbedingungen nur langsam folgen. Man wird daher die Entladung bei geänderten Versuchsbedingungen längere Zeit betreiben müssen, um gegebenenfalls das Vorhandensein des 1. Effektes nachzuweisen. Wie wir in He- und Al-Kathode an der Zeit feststellten, die notwendig war, um Oxydflecke an der Kathodenoberfläche zum Verschwinden zu bringen, muß gerechnet werden, daß zur Einstellung des Gleichgewichts Zeiten von über 1 Stunde notwendig sind.

Änderungen des γ -Koeffizienten, die mit der Gasaufnahme bzw. -Abgabe der Kathode mit den Versuchsbedingungen zusammenhängen, stellen sich rasch ein und haben daher, wenn überhaupt, nur eine relativ rasch abklingende Hysterese zur Folge. Die Trennung beider Effekte wird durch die Verschiedenheit ihrer Abklingzeit erleichtert.

Zur Untersuchung auf das Vorhandensein solcher Effekte wurde die Entladung jeweils 3 bis 5 Stunden lang hintereinander bei zwei stark verschiedenen Versuchsbedingungen I und II betrieben, so daß sich beide Male weitgehend der diesen Entladungsbedingungen entsprechende Gleichgewichtszustand der Kathodenoberfläche einstellte. Die Kathodenfälle V_I und V_{II} wurden beobachtet. Ging man unmittelbar von den Entladungsbedingungen II zu den Bedingungen I zurück³⁾, so entsprach der jetzige Kathodenfall V'_I , der durch die Entladung II abgeänderten Kathodenoberfläche.

Bei diesen Versuchen ergab sich kein beobachtbarer Effekt, der von einer richtigen Veränderung der Kathodenoberfläche herrührte.

Beispiel:

Tabelle 2.

Kathodenfälle bei verschiedenen Kathodenoberflächen.

Gas	Kathode	Entladung I			Entladung II			Entladung I'		
		p_{Torr}	i_{mA}	V_I Volt	p	i	V_{II}	p	i	V'_I
He	Al	2	40	970	4	80	845	2	40	970
He	Ag	2	40	820	4	20	298	2	40	810
						100	600	2	40	810

¹⁾ H. Alterthum, A. Lompe u. R. Seeliger, Phys. ZS. **37**, 832, 1936. —

²⁾ Siehe auch O. Klemperer, Einführung in die Elektronik, S. 176, u. a. a. O. —

³⁾ Zur Vermeidung von Temperatureffekten wurde die Entladung jeweils zwischen den Versuchen genügend lange abgeschaltet.

Nicht ohne weiteres von Verunreinigungseffekten zu trennen sind Hystereseeffekte, die ihre Ursache in einer Änderung der Gasbeladung der Kathodenoberfläche haben können. Rasch abklingende Effekte traten zunächst immer auch bei scheinbar reinsten Bedingungen in großem Umfang auf. Vorhergehende Entladung mit niederem Kathodenfall, insbesondere Entladung bei großem Gasdruck, setzte den Kathodenfall herunter. Betrug z. B. bei He mit Al-Kathode¹⁾ der Kathodenfall bei 2 Torr, 40 mA, $V_I = 970$ Volt und ging man auf 4 Torr und 40 mA, so sank in kurzer Zeit der anfängliche Wert V_{II}' von 310 Volt auf den Gleichgewichtswert $V_{II} = 230$ Volt. Ging man wieder auf 2 Torr 40 mA, so betrug der Anfangswert $V_I' = 425$ Volt, der in etwa 5 bis 10 Minuten wieder auf 970 Volt anstieg. Die für jede der beiden Entladungen aufgenommenen Spektren zeigten nur Unterschiede in den Intensitätsverhältnissen. Gleiche Vorgeschichte der Entladung ergab auf wenige Prozent genau reproduzierbar gleiche Abänderung der Kathodenfälle. Dies konnte mit derselben Gasfüllung ohne Gasreinigung mehrfach hintereinander wiederholt werden. Dabei konnte in Ne mit dem Absinken der Kathodenfälle eine Abnahme des Gasdrucks trotz des großen Volumens des Entladungsgefäßes von etwa 4 Liter eindeutig und reproduzierbar beobachtet werden. Die Reproduzierbarkeit der Effekte, die kurze Zeit ihrer Entwicklung und Rückbildung, ihre Unabhängigkeit von der Gaserneuerung, insbesondere die Beobachtungen an Neon ließen vermuten, daß es sich hier um den Einfluß handelt, den Änderungen der Gasbeladung an der Kathode auf den γ -Koeffizienten haben. Die an anderen Stellen beobachtete Gasaufzehr durch die Kathode in der Glimmentladung²⁾ läßt einen solchen Effekt wahrscheinlich erscheinen. Die Abhängigkeit des γ -Koeffizienten von Gashäuten ist bekannt³⁾. Die Möglichkeit eines Verunreinigungseffektes schien ausgeschlossen. Dennoch zeigte sich, daß in He nach mehrwöchiger Fortsetzung der Untersuchungen diese Effekte verschwanden und daher zumindest in He doch in irgendeiner Form vermutlich mit Spuren von Verunreinigungen der Kathodenoberfläche in Verbindung gebracht werden müssen. Abschließend ist vielleicht zu sagen, daß der beschriebene Hystereseeffekt zwar offensichtlich durch Spuren von Verunreinigungen der Kathode stark gefördert wird, doch besteht anscheinend in der Entladung z. B. auch in Neon bei geeigneten

¹⁾ Die Oxydhaut war durch langdauerndes Ionenbombardement bei hoher Spannung entfernt worden. Ihre Beseitigung war an der Farbe der Kathodenoberfläche und dem außerordentlichen Anstieg der Kathodenfälle eindeutig zu überprüfen. — ²⁾ H. Alterthum, A. Lompe u. R. Seeliger, Phys. ZS. 37, 832, 1936. — ³⁾ Siehe auch O. Klemperer, Einführung in die Elektronik, S. 176, u. a. a. O.

Versuchsbedingungen (hohe Gasdichte, niederer Kathodenfall), eine Abhängigkeit des γ -Koeffizienten, die von Änderungen der Gasbeladung der Kathode mit den Versuchsbedingungen herrührt.

Zusammenfassung.

Es wird ein Versuch durchgeführt, der den Rückfluß des zerstäubten Kathodenmaterials nach der Kathode direkt zeigt. Bei reinsten Verhältnissen hatten Veränderungen der Kathodenoberfläche durch Bestäubung keinen Einfluß auf den γ -Koeffizienten. In weiten Grenzen ist der γ -Koeffizient von den Änderungen der Kathodenoberfläche mit den Versuchsbedingungen unabhängig. Eine Änderung des γ -Koeffizienten mit dem Gasbeladungsgleichgewicht der Kathode wurde beobachtet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Professor Rau auch an dieser Stelle herzlichst zu danken für sein stets förderndes Interesse und Bereitstellung der Institutsmittel. Der Vereinigung der Freunde der Technischen Hochschule Darmstadt verdanke ich Unterstützung. Lindes Eismaschinen A.-G. stellte kostenlos Helium zur Verfügung.

Zur Bestimmung der Verteilung der Metallelektronen in Alkalimetallen.

Von **Paul Gombás** in Budapest.

Mit 2 Abbildungen. (Eingegangen am 24. Dezember 1937.)

Es wird im Anschluß an eine vom Verfasser zur Berechnung der Bindung der einfacheren Metalle ausgearbeiteten Methode mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens eine Methode zur näherungsweise Berechnung der Eigenfunktion der Valenzelektronen in Alkalimetallen ausgearbeitet und auf das metallische Kalium angewendet. Es ergibt sich, daß außerhalb des Ions, also im größten Teil der Elementarzelle, die Eigenfunktion angenähert konstant ist.

1. Einleitung. Wie bekannt, kann man die Eigenfunktion der Valenzelektronen in Metallen mit der Wigner-Seitzschen Methode¹⁾ bestimmen. Diese erfordert jedoch eine beträchtliche Rechenarbeit, da man die Schrödinger-Gleichung des Valenzelektrons numerisch zu lösen hat. Das Ziel dieser Arbeit ist, eine Methode herzuleiten, mit welcher man auf analytischem Wege die Eigenfunktion der Metallelektronen in Alkalimetallen näherungsweise berechnen kann. Es zeigt sich, daß die Näherung außerhalb der Atomrümpfe, also im größten Teil der Elementarzelle, gut ist. Die Näherungsmethode steht im Zusammenhang mit der Methode, welche vom Verfasser zur Berechnung der metallischen Bindung ausgearbeitet wurde²⁾. Es ist zum Verständnis des Folgenden notwendig, die Grundlagen dieser Methode anzugeben; wir beschränken uns dabei hier nur auf Alkalimetalle.

Der Grundgedanke dieser statistischen Methode besteht darin, daß man die Valenzelektronen auf eine wesentlich andere Weise behandelt als die Rumpfelektronen³⁾ und man denkt sich dementsprechend das Metall aus Ionen und Metallelektronen (Valenzelektronen) aufgebaut, deren Zahl bei den Alkalimetallen pro Atom 1 beträgt. In den früheren Arbeiten wurde die Verteilung der Metallelektronen als konstant angenommen, was natürlich eine Näherung bedeutet. Die vorliegende Arbeit versucht, eben in dieser Richtung die Methode zu verbessern. Das Ziel war immer die Berechnung

¹⁾ E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. (2) **43**, 804, 1933; **46**, 509, 1934. —

²⁾ P. Gombás, ZS. f. Phys. **94**, 473, 1935; **95**, 687, 1935; **99**, 729, 1936; **100**, 599, 1936; **104**, 81, 1936; **104**, 592, 1937; P. Gombás u. Gy. Péter, ebenda **107**, 656, 1937. Bezüglich der Grundlagen dieser Methode verweisen wir besonders auf die Arbeit ZS. f. Phys. **99**, 729, 1936. — ³⁾ Wenn man nämlich die Thomas-Fermische oder die Thomas-Fermi-Diraesche Methode auf Metalle anwendet, ohne dabei die Metallelektronen von den Rumpfelektronen gesondert in Betracht zu ziehen, so bekommt man wie J. C. Slater und H. M. Krutter zeigen konnten [Phys. Rev. (2) **47**, 559, 1935] keine Bindung.

der Gitterenergie, da aus dieser alles weitere folgt. Man kann sich hierbei auf die Berechnung der Energie der ein Elektron (bzw. ein Ion) enthaltenden Elementarzelle beschränken, da sich die gesamte Gitterenergie aus dieser additiv zusammensetzt. Die Elementarzelle kann man bei Alkalimetallen immer durch eine Kugel vom gleichen Volumen ersetzen.

Bei der Berechnung der Gitterenergie hat man verschiedene Energieanteile in Betracht zu ziehen. Zunächst die Wechselwirkungsenergien der Metallelektronen mit den Ionen, welche den wesentlichsten Teil der Gitterenergie geben. Diese setzt sich zusammen aus:

1. der elektrostatischen Wechselwirkungsenergie der Coulombschen Ionenladung mit den Metallelektronen, welche wir im folgenden mit W_J bezeichnen und für welche man erhält:

$$W_J = - \int_{\tau} \frac{\varepsilon^2}{r} \varrho \, d\tau, \quad (1)$$

wo ε die positive Elementarladung, r die Entfernung vom Kern, ϱ die Dichte der Metallelektronen und $d\tau$ das Volumenelement bedeutet; τ ist der Raumteil, den die Elementarkugel beansprucht;

2. der nicht-Coulombschen elektrostatischen Wechselwirkung des Ions mit den Metallelektronen woraus folgender Energieterm resultiert:

$$W_E = - \int_{\tau} \left(\chi - \frac{\varepsilon}{r} \right) \varepsilon \varrho \, d\tau, \quad (2)$$

wo χ das Gesamtpotential des Ions, also die Summe des Potentials des Kerns und des Potentials der Rumpfelektronen bezeichnet;

3. der kinetischen Energieänderung des Elektronengases, welche ebenfalls aus der Wechselwirkung der Metallelektronen mit dem Atomrumpf resultiert. Diese Energie berechnen wir mit Hilfe des folgenden statistischen Ausdrucks:

$$W_F = z_F \int_{\tau} \left\{ [A\chi + A\Phi]^{5/3} - [(A\chi)^{5/3} + (A\Phi)^{5/3}] \right\} \frac{d\tau}{4\pi}, \quad (3)$$

$$z_F = \frac{3\pi^2}{10} \left(\frac{3}{4\pi^2} \right)^{2/3} \varepsilon^{1/3} a_H, \quad (4)$$

wo $A\chi$ das $4\pi\varepsilon$ -fache der Elektronendichte des Ions und $A\Phi = 4\pi\varepsilon\varrho$ ist. a_H bezeichnet den ersten H-Radius.

Die Austauschwechselwirkung der Metallelektronen mit den Rumpfelektronen kann man für Alkalimetalle in erster Näherung vernachlässigen.

Außer diesen Energietermen, welche der Wechselwirkung der Metallelektronen mit dem Ion Rechnung tragen, hat man bei der Berechnung der Gitterenergie noch folgende Energieterme zu berücksichtigen: die gegenseitige elektrostatische Wechselwirkungsenergie der Metallelektronen U_E , die Austauschenergie der Metallelektronen U_A , dann die elektrostatische Energieverminderung U_K , welche aus der gegenseitigen Wechselwirkung der Metallelektronen mit antiparallem Spin resultiert¹⁾ und schließlich die Fermische Nullpunktsenergie der Metallelektronen U_F .

Dies sind die Energieterme, aus welchen sich die Gitterenergie zusammensetzt. In den früheren Arbeiten konnte gezeigt werden, daß man mit einem konstanten q für die Gitterenergie, Gitterkonstante, Sublimationswärme und Kompressibilität der Alkalimetalle sehr gute Resultate erhält, und daß die Methode auch für die Erdalkalimetalle eine brauchbare Näherung darstellt²⁾.

Wir gehen nun dazu über, im Anschluß an den für die Gitterenergie der Metalle angegebenen Ausdruck die Methode herzuleiten, welche wir hier zur Bestimmung der Verteilung der Metallelektronen in Alkalimetallen anwenden wollen.

2. Die Methode. Die Verteilung der Valenzelektronen in Alkalimetallen kann man auf Grund der im vorigen Paragraphen gegebenen Ausführungen mit Hilfe des Ritzschen Approximationsverfahrens folgendermaßen bestimmen. Man macht für q mit unbestimmten Parametern einen Ansatz, welcher dem vorliegenden Problem entspricht und den Randbedingungen genügt und berechnet mit diesem auf die im vorigen Paragraphen angegebene Weise die Gitterenergie als Funktion dieser Parameter³⁾, welche dann aus der Minimumforderung der Gitterenergie bestimmt werden. Dies führt jedoch wegen der $\frac{5}{3}$ ten und $\frac{4}{3}$ ten Potenz von q , welche in W_F

¹⁾ U_K ist die von Wigner und Seitz bestimmte „correlation energy“. Vgl. E. Wigner u. F. Seitz, Phys. Rev. (2) **46**, 509, 1934; E. Wigner, ebenda, S. 1002. — ²⁾ Hellmann und Kassatotschkin haben 1 Jahr später als die ersten beiden Arbeiten des Verfassers (ZS. f. Phys. **94**, 473, 1935; **95**, 687, 1935) über die metallische Bindung erschienen, dieselbe Methode zur Berechnung der oben genannten Konstanten der Alkalimetalle angewendet. Der einzige Unterschied zwischen den Berechnungen von Hellmann und Kassatotschkin und der Methode des Verfassers besteht darin, daß Hellmann und Kassatotschkin die Summe $W_E + W_F$ mit Hilfe empirischer Konstanten berechneten, während wir sie rein theoretisch bestimmten. Vgl. H. Hellmann u. W. Kassatotschkin, Acta Physicochimica URSS, **5**, 23, 1936; vgl. auch H. Hellmann, Einführung in die Quantenchemie, S. 40, Leipzig u. Wien, 1937. — ³⁾ Die Berechnung von U_K als Funktion dieser Parameter ist allerdings äußerst schwierig, man kann jedoch U_K in erster Näherung vernachlässigen, da diese Energie nur eine kleine Korrektur bedeutet.

und U_F bzw. U_A im Integranden stehen, auf sehr langwierige, wenn auch durchaus elementare Rechnungen.

Wir wählen deshalb einen etwas anderen Weg, indem wir auf die Näherung von Wigner und Seitz zurückgreifen¹⁾. Diese bestimmten die Eigenfunktion des Valenzelektrons des metallischen Na dadurch, daß sie nur die Wechselwirkung des Valenzelektrons mit dem Atomrumpf berücksichtigten und die gegenseitige Wechselwirkung der Valenzelektronen vernachlässigten, nahmen also an, daß sich in einer Elementarkugel nur ein Valenzelektron befindet. Wir wollen nun dieselbe Näherung anwenden, wir behalten also von den im § 1 diskutierten Energietermen nur diejenigen, welche aus der Wechselwirkung des Valenzelektrons mit dem Atomrumpf resultieren. Diese sind W_J , W_E und W_F . Den Ausdruck für W_F können wir noch etwas vereinfachen. Wenn wir beachten, daß $\Delta\Phi$ im Verhältnis zu $\Delta\chi$ klein ist, so erhält man durch eine Reihenentwicklung mit Vernachlässigung der von höherer Ordnung kleinen Gliedern:

$$W_F = \frac{5}{3} z_F \int_V (\Delta\chi)^{2/3} \Delta\Phi \frac{d\tau}{4\pi} = z_F \int_V (\Delta\chi)^{2/3} q d\tau, \quad (5)$$

$$z = \frac{5}{3} z_F. \quad (6)$$

Allerdings gilt die Reihenentwicklung nur in dem Gebiet, wo $\Delta\chi > \Delta\Phi$ ist, man kann jedoch das obige Integral unter Vernachlässigung von Gliedern, welche von höherer Ordnung klein sind, auf die ganze Elementarkugel ausdehnen. Die hier gemachten Vernachlässigungen sind um so mehr gerechtfertigt, als der Ausdruck $z(\Delta\chi)^{2/3}$, welcher im Integranden vorkommt, nur in den inneren Gebieten des Ions, wo die Vernachlässigungen ganz unbedeutend sind, eine wesentliche Rolle spielt, während er in den äußeren Gebieten ganz unwesentlich ist.

Das interessante am Ausdruck (5) ist, daß man die Änderung der kinetischen Nullpunktsenergie des gesamten Fermi-Gases in einer Form erhält, welche mit den Ausdrücken (1) und (2) große Ähnlichkeit besitzt, da in (5) im Integranden q ebenfalls linear eingeht. Der Ausdruck $-z(\Delta\chi)^{2/3}$ spielt also die Rolle eines Potentials, und zwar eines Abstoßungspotentials, da W_F eine Abstoßungsenergie ist. Die anschauliche Bedeutung dieses Potentials ist folgende. Die Energie W_F ist eine Folge des Pauli-Prinzips, nach welchem sich in einer Elementarzelle des Phasenraumes nur höchstens zwei Elektronen befinden können. Wenn man das Valenzelektron in den Atomrumpf hineindrücken will, so muß man, da die Zellen mit tiefster

¹⁾ E. Wigner u. F. Seitz, l. c.

Energie im Phasenraum schon besetzt sind, Elektronen in Zellen von höherer Energie heben. Eine diesem Energieunterschied entsprechende Arbeit hat man also bei dem Hineindrücken des Valenzelektrons in den Atomrumpf am System zu leisten¹⁾ und dieser Arbeit entspricht die Energie W_F . Die Elektronenwolke des Ions übt also auf das Valenzelektron eine Abstoßungskraft aus und man kann den Ausdruck $-z(\Delta\chi)^{2/3}$ anschaulich als das Potential dieser Abstoßungskraft betrachten. Dieses Potential ist also eine Folge des Pauli-Prinzips und wir wollen das Pauli-Prinzip im folgenden durch dieses Potential ersetzen, indem wir es zum elektrostatischen Potential hinzufügen. Wir führen also das Potential

$$V = \frac{\varepsilon}{r} + \left(z - \frac{\varepsilon}{r} \right) - z(\Delta\chi)^{2/3} \quad (7)$$

ein und beachten, daß dies nicht nur das elektrostatische Potential enthält, sondern auch dem Pauli-Prinzip Rechnung trägt. Wenn wir es also in die Schrödinger-Gleichung des Valenzelektrons einsetzen, so hat man das Pauli-Prinzip (also die Besetzungsvorschrift) nicht mehr zu berücksichtigen, man hat also die Gleichung für den tiefsten Energiezustand zu lösen. Statt die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung zu bestimmen, ist es zweckmäßiger, das Ritzsche Approximationsverfahren anzuwenden und mit diesem die exakte Lösung beliebig anzunähern. Man bildet also den Schrödingerschen Energieausdruck:

$$E = - \int_{\tau} \psi^* V \varepsilon \psi d\tau - \frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int_{\tau} \psi^* \Delta \psi d\tau. \quad (8)$$

Für die Eigenfunktion des Valenzelektrons ψ , welche auf 1 normiert sei²⁾, macht man einen Ansatz mit unbestimmten Parametern, welcher der Randbedingung

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=R} = 0 \quad (9)$$

genügt, wo R den Radius der Elementarkugel bedeutet. Durch Auswertung der Integrale in (8) erhält man E als Funktion der unbestimmten Parameter, welche aus der Minimumforderung von E bestimmt werden. Da es die Rechnungen wesentlich vereinfacht, sei bemerkt, daß man in (8) die Integration über $z - \frac{\varepsilon}{r}$ und $-z(\Delta\chi)^{2/3}$ statt auf τ auf den ganzen Raum ausdehnen kann, da in der Umgebung der Gleichgewichtslage für $r > R$ diese beiden Ausdrücke praktisch 0 sind.

¹⁾ Vgl. z. B. P. Gombás, ZS. f. Phys. **94**, 480, 1935. — ²⁾ ψ^* bedeutet, wie üblich, die zu ψ konjugiert komplexe Funktion.

Bevor wir zur Berechnung von ψ übergehen, möchten wir noch den Energieausdruck (8) diskutieren. Wenn man in (8) für V den Ausdruck (7) einsetzt und beachtet, daß $\psi\psi^* = \varrho$ ist, so erhält man:

$$E = W_J + W_E + W_F + E_K, \quad (10)$$

wo der Kürze halber die Bezeichnung

$$E_K = -\frac{1}{2} \varepsilon^2 a_H \int_{\tau} \psi^* \Delta \psi d\tau \quad (11)$$

eingeführt wurde. E ist die Energie des Valenzelektrons im Gitter. Man wird für E einen etwas zu hohen Wert erwarten, denn in E ist die Energie, welche der Austauschwechselwirkung des Valenzelektrons mit dem Atomrumpf Rechnung trägt und die Energie, welche aus der Polarisierung des Atomrumpfes durch das Valenzelektron resultiert, nicht enthalten. Beide Energien sind negativ und im Verhältnis zu E klein. Ihre Berechnung ist ziemlich schwierig, wir wollen sie deshalb in erster Näherung vernachlässigen. Außerdem ist in (10) auch W_F etwas überschätzt, da wir statt des Ausdrucks (3) den Näherungsausdruck (5) benutzten, was ebenfalls dazu beiträgt, daß man für E einen etwas zu hohen Wert erhält¹⁾. E gibt also nur eine erste Näherung des exakten Wertes, was jedoch unsere auf die Elektronenverteilung bezüglichen Resultate nur ganz unwesentlich beeinflusst.

In (10) geben die beiden ersten Glieder der rechten Seite die elektrostatische Energie des Valenzelektrons, während die beiden letzten die kinetische Energie darstellen, mit welcher wir uns hier etwas ausführlicher befassen wollen. Die gesamte kinetische Energie des Valenzelektrons T ergibt sich also aus dieser Näherungsmethode zu

$$T = W_F + E_K, \quad (12)$$

während der mit der exakten Eigenfunktion berechnete wellenmechanische Energieausdruck W_F explizite nicht enthält, also dort

$$T = E_K \quad (13)$$

gilt. Wir werden außerdem weiter unten finden (vgl. Tabelle 1), daß im Näherungsausdruck (12) W_F den wesentlichen Teil ausmacht und E_K nur eine ganz kleine Korrektur bedeutet (beim metallischen K etwa 2,5% von W_F , vgl. Tabelle 1). Während die mit der exakten Eigenfunktion berechnete kinetische Energie E_K , wie aus den Wigner-Seitzschen Arbeiten²⁾ über das metallische Na hervorgeht, von der Größenordnung

¹⁾ Die Differenz der Energieterme (3) und (5) kann man sehr einfach berechnen und man könnte den Betrag dieser Differenz nachträglich von E in Abzug bringen und somit E korrigieren. — ²⁾ E. Wigner u. F. Seitz, l. c.

der Bindungsenergie also ganz wesentlich größer ist. Dieser Unterschied hat seine Ursache darin, daß die Eigenfunktion in unserer Näherung von der exakten Eigenfunktion verschieden ist. Außerhalb des Ions, also im größten Teil der Elementarkugel, besteht zwischen den beiden Eigenfunktionen kein wesentlicher Unterschied, da z. B. dort die von Wigner und Seitz bestimmte exakte Eigenfunktion des metallischen Natriums und die von uns berechnete Näherungseigenfunktion des metallischen Kaliums konstant verlaufen¹⁾. Der Unterschied zwischen den beiden Eigenfunktionen besteht im Innern des Ions. Und zwar besteht dieser darin, daß die exakte Eigenfunktion im Innern des Ions zufolge der Besetzungsvorschrift und der Orthogonalitätsrelationen einige Knotenstellen besitzt und demzufolge starke Schwankungen zeigt, während die nach der obigen Näherungsmethode bestimmte Eigenfunktion im Innern des Ions bedeutend flacher verläuft. Für die exakte Eigenfunktion ist im Innern des Ions zufolge der starken Schwankungen $\Delta\psi$ groß, es liefern also diese Gebiete zu E_K einen großen Beitrag, während dies für die Näherungseigenfunktion zufolge des bedeutend flacheren Verlaufs nicht der Fall ist. Das ist die Ursache, daß der mit der Näherungseigenfunktion berechnete Wert von E_K im Verhältnis zu dem mit der exakten Eigenfunktion berechneten Wert (13) sehr klein ist.

In der hier benutzten Näherungsmethode äußert sich die nichtklassische Wirkung der Rumpfelektronen dadurch, daß in der kinetischen Energie zu E_K das Glied W_F hinzukommt. In dem exakten wellenmechanischen Ausdruck ist die dem Ausdruck W_F entsprechende Energie in E_K automatisch inbegriffen, und zwar äußert sich dort die nichtklassische Wirkung der Rumpfelektronen sowohl in der Besetzungsvorschrift für das Valenzelektron als auch darin, daß die Eigenfunktion des Valenzelektrons zur Eigenfunktion der Rumpfelektronen orthogonal sein muß und demzufolge starke Schwankungen aufweist.

Dieses Näherungsverfahren, in welchem das Wesentliche die Ersetzung der Besetzungsvorschrift durch das Potential $-z(A\chi)^{2/3}$ ist, und welches wir hier im Anschluß des vom Verfasser für die Gitterenergie der Metalle hergeleiteten Ausdrucks entwickelten, wurde unabhängig hiervon von Hellmann²⁾ auf eine andere Weise hergeleitet und auf die Bindung der K_2 - und KH -Moleküle angewendet.

¹⁾ Daß wir hier durchweg die Resultate miteinander vergleichen, welche sich auf verschiedene Metalle (Na und K) beziehen, ist unwesentlich. —

²⁾ H. Hellmann, *Acta Physicochimica* **1**, 913, 1935.

3. *Bestimmung von ψ mit der Variationsmethode.* Die Methode haben wir schon weiter oben kurz angedeutet, wir wollen sie nun ausführlicher besprechen. Wir wählen also für ψ einen Ansatz mit unbestimmten Parametern, welcher dem vorliegenden Problem entspricht und der Randbedingung (9) genügt, berechnen mit diesem die Energie E als Funktion der Parameter und bestimmen diese aus der Minimumforderung für E . Am einfachsten ist es, ψ als eine Potenzreihe von r bzw. r^i ($i > 0$) anzusetzen. Allerdings hat dieser Ansatz den Nachteil, daß man ihn nur in der Gleichgewichtslage bzw. in deren Umgebung benutzen kann. Als allgemeiner Ansatz würde sich eine Potenzreihe, multipliziert mit einem exponentiellen Faktor eignen, da man aus diesem für einen unendlich großen Gitterabstand die Eigenfunktion des Valenzelektrons im freien Atom erhalten könnte, was mit der Potenzreihe allein nicht erreicht werden kann. Da aber durch den exponentiellen Faktor die numerischen Rechnungen bedeutend erschwert werden, und da wir uns hier nur auf die empirisch bestimmte Gleichgewichtslage beschränken, wollen wir für ψ eine Potenzreihe ansetzen. Es wurden mehrere Ansätze versucht, wobei sich zeigte, daß ein möglichst rasches Anschmiegen an den endgültigen Verlauf mit folgendem Ansatz erzielt werden kann:

$$\psi = D \left(1 + \sum_{i=1}^n \lambda_i x^i \right), \quad (14)$$

wo

$$x = \left(\frac{r}{R} \right)^{1/2} \quad (15)$$

ist. R bedeutet den Radius der Elementarkugel, x ist also eine dimensionslose Größe. Die λ_i sind die zu bestimmenden Parameter. D ist ein Normierungsfaktor, welcher aus der Beziehung

$$\int_V \psi \psi^* d\tau = 1 \quad (16)$$

bestimmt wird.

Die Koeffizienten λ_i sind nicht unabhängig voneinander, da ψ folgender Randbedingung zu genügen hat:

$$\left(\frac{\partial \psi}{\partial r} \right)_{r=R} = \left(\frac{1}{2R} \frac{\partial \psi}{\partial x} \right)_{x=1} = 0, \quad (17)$$

aus welcher

$$\sum_{i=1}^n i \lambda_i = 0 \quad (18)$$

folgt. Hieraus kann man eines der λ_i , z. B. λ_1 mit Hilfe von $\lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$ ausdrücken und aus dem Ausdruck (14) eliminieren. Dann ist also ψ eine Funktion von $\lambda_2, \lambda_3, \dots, \lambda_n$, welche für jeden beliebigen Wert dieser $n-1$ Parameter der Bedingung (17) genügt. Mit diesem ψ berechnet man E aus (8) und bestimmt die $n-1$ Parameter aus den bekannten Gleichungen:

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_i} = 0, \quad (19)$$

$$i = 2, 3, \dots, n.$$

Den Grad der Näherung kennzeichnen wir durch n . Für die ersten drei Näherungen geben wir ψ ausführlicher an.

a) Erste Näherung, $n = 1$. Da in diesem Falle aus Gleichung (18) $\lambda_1 = 0$ folgt, ist

$$\psi = D. \quad (20)$$

Die erste Näherung ist also mit der konstanten Verteilung identisch.

b) Zweite Näherung, $n = 2$.

$$\psi = D(1 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2). \quad (21)$$

Aus (18) folgt:

$$\lambda_1 = -2\lambda_2, \quad (22)$$

also wird

$$\psi = D[1 + \mu(2x - x^2)], \quad (23)$$

wobei wir statt $-\lambda_2$ kurz μ setzten.

c) Dritte Näherung, $n = 3$.

$$\psi = D(1 + \lambda_1 x + \lambda_2 x^2 + \lambda_3 x^3). \quad (24)$$

Nach (18) ist

$$\lambda_1 = -2\lambda_2 - 3\lambda_3, \quad (25)$$

es folgt also:

$$\psi = D[1 + \mu(2x - x^2) + \sigma(3x - x^3)], \quad (26)$$

wobei wir für $-\lambda_2$ wieder μ und statt $-\lambda_3$ kurz σ setzten.

Die Berechnung von D , W_J und E_K kann ganz elementar durchgeführt werden. Diese Ausdrücke hängen vom Alkaliion nicht ab, sind also für jedes Alkalimetall dieselben. In dritter Näherung erhält man für diese:

$$D = 3^{1/2} [4\pi R^3 (1 + \frac{27}{14}\mu + \frac{14}{15}\mu^2 + \frac{201}{25}\mu\sigma + \frac{80}{21}\sigma + \frac{75}{20}\sigma^2)]^{-1/2}, \quad (27)$$

$$W_J = -4\pi \varepsilon^2 D^2 R^2 (\frac{1}{2} + \frac{14}{15}\mu + \frac{17}{84}\mu^2 + \frac{109}{63}\mu\sigma + \frac{64}{15}\sigma + \frac{17}{10}\sigma^2), \quad (28)$$

$$E_K = 4\pi \varepsilon^2 a_H D^2 R (\frac{1}{60}\mu^2 + \frac{11}{140}\mu\sigma + \frac{3}{22}\sigma^2). \quad (29)$$

Für $\sigma = 0$ ergeben sich aus diesen die entsprechenden Ausdrücke der zweiten Näherung und für $\mu = 0, \sigma = 0$ die der ersten Näherung.

Die Energieterme W_E und W_P müssen für jedes Alkalimetall einzeln besonders berechnet werden, da sie vom Potential und der Elektronenverteilung des betreffenden Alkaliions abhängig sind, aber auch diese Energieterme haben eine zu W_J analoge Gestalt. Die Gesamtenergie E kann also in dritter Näherung in folgender Form dargestellt werden:

$$E = -A_0 \frac{1 + A_1 \mu + A_2 \mu^2 + A_3 \mu \sigma + A_4 \sigma + A_5 \sigma^2}{1 + B_1 \mu + B_2 \mu^2 + B_3 \mu \sigma + B_4 \sigma + B_5 \sigma^2}, \quad (30)$$

wo die Konstanten A_i von der Elektronenverteilung und vom Potential des entsprechenden Alkaliions und außerdem von R abhängen, während die B_i universelle Zahlenfaktoren sind. Für $\sigma = 0$ erhält man aus (30) E in zweiter Näherung und für $\mu = 0$, $\sigma = 0$ in erster Näherung.

4. Resultate für das metallische Kalium. Die im vorigen gegebenen Ausführungen haben wir auf das metallische Kalium angewendet. Für die Elektronenverteilung des Ions gebrauchten wir die Hartreesche Verteilung¹⁾. Aus den Hartreeschen Tabellen kann man $z - \frac{\epsilon}{r}$ sehr einfach entnehmen und auch Δz kann man, wie in einer früheren Arbeit²⁾ gezeigt wurde, einfach berechnen. Um die numerischen Rechnungen zu vereinfachen, haben wir die aus den Hartreeschen Tabellen berechneten Potentiale $z - \frac{\epsilon}{r}$ und $-z(\Delta z)^{2/3}$ durch analytische Funktionen approximiert.

Wir haben, da für die numerischen Resultate die Differenz $z - \frac{\epsilon}{r} - z(\Delta z)^{2/3}$ wesentlich ist, diese Differenz mit einer möglichst einfachen analytischen Funktion approximiert, wodurch auch die Rechnungen vereinfacht werden. Und zwar findet man, daß diese Differenz durch eine Funktion h vom folgenden Typ

$$h = -\alpha r e^{-\frac{1,8}{a_H} r} \quad (31)$$

gut dargestellt werden kann. Den Normierungsfaktor α bestimmen wir daraus, daß wir fordern, daß das auf den ganzen Raum ausgedehnte Integral $\int h d\tau$ mit dem entsprechenden mit der exakten Hartreeschen Funktion $z - \frac{\epsilon}{r} - z(\Delta z)^{2/3}$ berechneten Integral übereinstimmt. Hieraus erhält man:

$$\alpha = \frac{53,5 \cdot 1,8^4 \cdot \epsilon}{24 \pi a_H^2}. \quad (32)$$

¹⁾ D. R. Hartree, Proc. Roy. Soc. London (A) **143**, 506, 1934. —

²⁾ P. Gombás, ZS. f. Phys. **99**, 741, 742, 1936.

Diese Normierung hat den Vorteil, daß in erster Näherung, also für konstante Verteilung, der Wert der Energie E , welchen man mit der Näherungsfunktion h berechnet, mit dem Wert von E übereinstimmt, welchen man für E mit der entsprechenden Hartreeschen Funktion erhält.

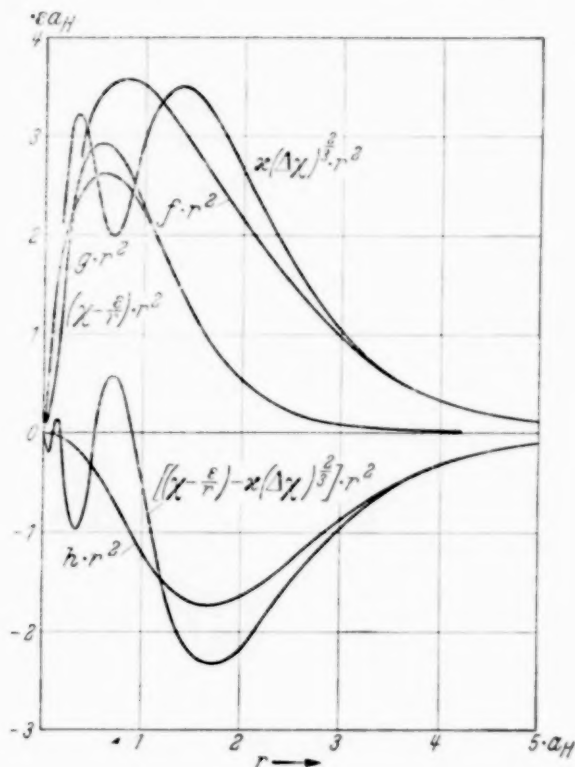


Fig. 1. Vergleich der aus den Hartreeschen Tabellen für Kalium berechneten Funktionen $\left(\chi - \frac{\epsilon}{r}\right) \cdot r^2$, $z(Az)^{2/3} \cdot r^2$ und $\left[\left(\chi - \frac{\epsilon}{r}\right) - z(Az)^{2/3}\right] \cdot r^2$ mit den entsprechenden analytischen Näherungsfunktionen $g \cdot r^2$, $f \cdot r^2$ bzw. $h \cdot r^2$. Der besseren Übersicht halber sind die Kurven $z(Az)^{2/3} \cdot r^2$ und $f \cdot r^2$ in der Nähe von $r = 0$ nicht eingezeichnet. Die Abszisse gibt r in a_H -Einheiten. Auf die Ordinate sind die eben genannten Funktionen in $\epsilon \cdot a_H$ -Einheiten aufgetragen.

Um auch W_E möglichst einfach berechnen zu können, haben wir auch das aus den Hartreeschen Tabellen berechnete Potential $\chi - \frac{\epsilon}{r}$ mit einer einfachen analytischen Funktion angenähert, und zwar mit

$$g = \beta e^{-\frac{2,5}{a_H} r}, \quad \beta = \frac{47,75 \cdot 2,5^{5/2} \cdot \epsilon}{3 \pi^{3/2} a_H^{1/2}}, \quad (33)$$

wobei β aus einer ganz analogen Normierungsbedingung bestimmt wurde wie α .

Mit g und h kann man, wie aus dem Obigen hervorgeht, die Funktion f , welche $z(Az)^{2/3}$ approximiert, folgendermaßen herstellen:

$$f = g - h, \quad (34)$$

wo die zu h und g analoge Normierungsbedingung, durch welche wir α und β bestimmten, schon erfüllt ist.

In Fig. 1 haben wir die aus den Hartreeschen Tabellen berechneten exakten Funktionen und die Näherungsfunktionen, alle mit r^2 multipliziert, graphisch dargestellt, woraus die Güte der Approximation zu ersehen ist. h und f geben in den inneren Gebieten des Ions natürlich nur einen Mittelwert der exakten Funktion, dies beeinflusst jedoch praktisch unsere Resultate überhaupt nicht.

Wir haben E mit h für den empirisch bestimmten Radius in erster, zweiter und dritter Näherung berechnet und hieraus ψ auf die oben auseinandergesetzte Weise bestimmt. Die Resultate sind die folgenden:

a) Erste Näherung.

$$\psi = 0,0470 \frac{1}{a_H^{3/2}},$$

$$E = -0,19675 \frac{\epsilon^2}{a_H}.$$

b) Zweite Näherung. Aus der Minimumforderung für E erhält man eine quadratische Gleichung für μ , deren für uns brauchbare Wurzel

$$\mu = -7,041$$

ist. Wenn man diesen Wert in Gleichung (23) einsetzt, erhält man ψ in zweiter Näherung. Für die Energie findet man

$$E = -0,20023 \frac{\epsilon^2}{a_H}.$$

Dieser Wert unterscheidet sich von dem der ersten Näherung nur um 1,7%.

c) Dritte Näherung. Hier ergibt sich aus der Minimumforderung für E :

$$\mu = 5,180,$$

$$\sigma = -7,035.$$

Durch Einsetzen dieser Werte in Gleichung (26) erhält man ψ in dritter Näherung. Für E ergibt sich:

$$E = -0,20078 \frac{\epsilon^2}{a_H}.$$

Dieser Wert ist von dem der zweiten Näherung nur um rund 0,3% verschieden.

Die Eigenfunktion in zweiter und dritter Näherung ist im Innern des Ions keine Konstante, im Äußern ist sie aber angenähert konstant. Die dritte Näherung gibt nur eine ganz geringe Verbesserung der zweiten, beide Funktionen zeigen praktisch denselben Verlauf, was darauf schließen

läßt, daß schon die zweite Näherung eine gute Annäherung an den endgültigen Verlauf von ψ gibt. Die dritte Näherung unterscheidet sich von der zweiten nur darin, daß in dritter Näherung $\psi \cdot \psi^*$ im Innern des Ions etwas kleiner und dementsprechend im Äußern etwas größer ist als $\psi \cdot \psi^*$ in zweiter Näherung. Die Fig. 2 zeigt $\psi \cdot \psi^* = \varrho$ in erster und zweiter Näherung, die zweite Näherung stellt praktisch auch die dritte Näherung dar. Aus Fig. 2 ist zu sehen, daß $\psi \cdot \psi^*$ in zweiter und dritter Näherung im Innern des Ions bedeutend kleiner ist als bei konstanter Verteilung. Dies ist leicht zu verstehen.

Im Innern des Ions, wo die Elektronendichte des Ions groß ist, wird das aus dem Pauli-Prinzip folgende Abstoßungspotential $-z(\Delta\chi)^{2/3}$ sehr groß. Auf das Valenzelektron wirkt also anschaulich gesprochen im Innern

des Ions eine starke Abstoßungskraft, welche es vom Kern weg, also in die äußeren Gebiete der Elementarkugel drückt. Diesem Umstand entspricht der kleine Wert von $\psi \cdot \psi^*$ im Innern des Ions.

Im Innern des Atomrumpfes gibt natürlich unser ψ nur eine grobe Näherung, da wir die nichtklassische Wirkung der Rumpfelektronen durch das Potential $-z(\Delta\chi)^{2/3}$ ersetzen. Man kann aber erwarten, daß in den äußeren Gebieten der Elementarkugel unser ψ die exakte Verteilung gut annähert, da in diesem Gebiet das Zusatzpotential $-z(\Delta\chi)^{2/3}$, welches eben die Näherung repräsentiert, verschwindend klein ist.

In der Tabelle 1 haben wir noch die einzelnen Energieanteile, aus welchen sich E zusammensetzt, für die erste und zweite Näherung angegeben. Es ist zu sehen, daß der Betrag dieser Energieteile in zweiter Näherung bedeutend kleiner ist als in erster Näherung, was eine Folge dessen ist, daß $\psi \cdot \psi^*$ in der zweiten Näherung im Innern des Ions bedeutend kleiner ist als bei konstanter Verteilung. Der Unterschied der Gesamtenergie E



Fig. 2. $\psi \cdot \psi^*$ als Funktion von r im metallischen Kalium.

Abszisse: r in a_H -Einheiten.

Ordinate: $\psi \cdot \psi^*$ in $1/a_H^3$ -Einheiten.

----- Erste Näherung, $n = 1$.

———— Zweite Näherung, $n = 2$.

Tabelle 1. Anteile der Energie des Valenzelektrons in erster und zweiter Näherung in ε^2/a_H -Einheiten.

	W_J	W_E	W_F	E_K	E
Erste Näherung, $n = 1$	- 0,3147	- 0,1053	+ 0,2232	0	- 0,1968
Zweite Näherung, $n = 2$	- 0,2943	- 0,0455	+ 0,1364	+ 0,0032	- 0,2002

ist in erster und zweiter Näherung natürlich wesentlich kleiner. Außerdem sieht man aus der Tabelle, daß E_K nur einen sehr kleinen Beitrag zur gesamten kinetischen Energie T liefert, was wir schon im § 2 ausführlich begründet haben.

Wir möchten zum Schluß noch erwähnen, daß wir mit dem Ansatz (11) ganz analoge Berechnungen durchführten, indem wir für die Elektronenverteilung des Ions die Lenz-Jensensche¹⁾ statistische Verteilung benutzten. Wir führten die Rechnungen bis zur zweiten Näherung durch und erhielten für ψ praktisch dieselbe Funktion wie hier. Außerdem wurden auch Rechnungen, ebenfalls mit der Lenz-Jensenschen Elektronenverteilung des Ions, mit dem in § 3 erwähnten allgemeineren Ansatz

$$\psi = D e^{-\lambda_0 x} \left(1 + \sum_{i=1}^m \lambda_i x^i \right)$$

durchgeführt²⁾, und zwar ebenfalls bis zur zweiten Näherung. Es ergab sich auch in diesem Falle eine Elektronenverteilung, welche mit der hier erhaltenen sehr gut übereinstimmt. Dieser Umstand, daß zwei vollkommen verschiedene Ansätze zum gleichen Resultat führen, zeigt ebenfalls die Brauchbarkeit der hier angewendeten Methode.

Herrn Professor Dr. R. Ort v a y danke ich für die dauernde Förderung meiner Arbeit. Besonderer Dank gebührt Herrn Gy. Péter, der die numerischen Rechnungen durchführte.

Budapest, Institut für theoretische Physik der Universität, im Dezember 1937.

¹⁾ W. Lenz, ZS. f. Phys. **77**, 713, 1932; H. Jensen, ebenda **77**, 722, 1932.
 — ²⁾ P. Gombás, Mathematischer u. Naturwissenschaftlicher Anzeiger der ungarischen Akademie der Wissenschaften, Bd. 56.

Die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien der Elemente 32 Ge bis 26 Fe und ihrer Verbindungen und Legierungen*).

Von E. Gwinner in Stuttgart.

Mit 11 Abbildungen. (Eingegangen am 18. Dezember 1937.)

Mittels eines Hochvakuum-spektrometers mit Glimmerkristall wird die Abhängigkeit der Form der $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien und ihrer Satelliten von der Bindung untersucht. Auf photographisch-photometrischem Wege werden die jeweiligen Halbwertsbreiten bestimmt. Eine Anzahl neuer Satelliten wird gefunden und ausgemessen. Linienform und Halbwertsbreite zeigen teilweise eine starke Bindungsabhängigkeit.

Die ersten Arbeiten über den Einfluß der chemischen Bindung auf die Röntgenemissionslinien beschäftigen sich vorwiegend mit den K -Linien der leichten Elemente (1—5). Bei diesen Linien handelt es sich um Übergänge von Valenzelektronen, die naturgemäß am stärksten von der Bindung beeinflußt werden. Dazu kommt noch, daß durch Anwendung geeigneter Spektrometer (Strichgitter oberhalb 20 Å, Gips und Glimmer von etwa 5 bis 18 Å) mit verhältnismäßig großem Auflösungsvermögen gearbeitet werden kann, was bei diesen Untersuchungen unbedingte Voraussetzung ist, um die von den Gitterkräften bewirkten Energieänderungen in der Größenordnung von höchstens einigen Volt noch feststellen zu können. Will man die etwas schwereren Elemente untersuchen, so erscheint es vorteilhaft, statt der K -Linien die L -Linien der betreffenden Elemente zu untersuchen, um dadurch das große Auflösungsvermögen der oben erwähnten Spektrometer benutzen zu können. Außerdem ist es dann möglich, wie z. B. im vorliegenden Falle, statt sehr schwacher K -Linien, die von dem interessierenden Niveau ausgehen, wesentlich stärkere L -Linien zu nehmen.

Bis jetzt liegen erst wenige Arbeiten im L -Gebiet vor. Zu erwähnen ist besonders eine Untersuchung von Siegbahn und Magnusson (6), die mit Konkavgitter bei den L -Linien von Schwefel und Aluminium starke Unterschiede zwischen reinem Element und Sulfat bzw. Oxyd fanden. Die ersten Beobachtungen des Bindungseinflusses auf L -Linien stammen von Thoraues (7). Er stellte fest, daß die Cu- und Ni- $L\alpha$ -Linien ihr Aussehen mit der Art der Bindung änderten. Seine Beobachtungen waren dann der Anlaß zu weiteren Untersuchungen bei diesen Elementen. Mit Konkavkristallspektrometer hat Shearer (8) die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Ni und

*) D 93.

Ni-Verbindungen genau ausgemessen. Außer einer geringen Änderung der kurzwelligen Satelliten fand er jedoch keinen Unterschied. Zu gleicher Zeit hat Saur (9) den Einfluß der chemischen Bindung auf die Form der $L\alpha$ -Linie von Cu und Ni untersucht und dabei auch Legierungen und Metallverbindungen als Antikathodenmaterial benutzt. Während Ni keine Änderung zeigte, konnte er deutliche Unterschiede in der Halbwertsbreite der Cu $L\alpha$ -Linie bei den verschiedenen Verbindungen messen. Mit Plangitterspektrometer untersuchte Chalklin (10) Fe unterhalb und oberhalb des Curie-Punktes, fand jedoch keinen Einfluß des magnetischen Zustandes auf die L -Linien. Auch bei einer Untersuchung der Ni L -Linien durch Chalklin und Hillson (10a) gelang es nicht, bei verschiedenen Ni-Legierungen einen Unterschied festzustellen. Es ist dazu aber zu bemerken, daß nur mit verhältnismäßig geringem Auflösungsvermögen gearbeitet wurde (im Vergleich zu Kristallaufnahmen), da das benutzte Gitter kaum die Trennung von $L\alpha$ und $L\beta$ ermöglichte.

In der vorliegenden Arbeit werden die Untersuchungen von Saur mit verbesserter Apparatur weitergeführt und auf die vorhergehenden und nachfolgenden Elemente ausgedehnt. Beobachtet wurden die Linien $L\alpha$ (L III, M IV, V) und $L\beta$ (L II, M IV) bei den Elementen 32 Ge bis 26 Fe.

Experimentelles.

Als Spektrograph diente der bei Saur (l. c.) beschriebene Hochvakuum-spektrograph mit Braggscher Fokussierung und einem Radius von 155 mm. Die Breite des Hauptspaltes betrug 0,1 mm, das Licht aus der Röntgenröhre wurde durch eine 0,5 μ Al-Folie auf einem Zwischenspalt absorbiert. Der Spektrometerkristall war ein Glimmerkristall der Firma Steeg & Reuter, die Fe $L\alpha$ -Linie ($\lambda = 17,53 \text{ \AA}$) wurde mit ihm noch gut erhalten. Glimmer hat ein sehr gutes Auflösungsvermögen und besitzt in dem untersuchten Wellenlängengebiet ein großes Dispersionsvermögen, was für die Untersuchung der kleinen Unterschiede in der Linienform, wie sie durch den Bindungseinfluß verursacht werden, von Vorteil ist. Die Röntgenröhre war eine Metallröhre mit geerdeter Antikathode und Röhrenkörper, die mit Ionenbetrieb und Gleichspannung arbeitete. Der Betrieb als Ionenröhre erwies sich als wesentlich vorteilhafter wie der Betrieb mit Glühkathode. Der im letzteren Falle entstehende geringe Niederschlag von Kathodendrahtmaterial absorbiert unter Umständen einen großen Teil der emittierten weichen Strahlung bereits auf der Antikathode und gibt außerdem meist Anlaß zum Auftreten mehrerer Fremddlinien. Auch bei Ionenbetrieb läßt sich ein geringer Niederschlag des Kathodenmaterials nicht ganz verhindern.

bei Verwendung von Aluminium als Kathode ist die Absorption jedoch sehr klein, auch treten bei sämtlichen Aufnahmen keine störenden Fremddlinien auf.

Um eine Oxydation der Antikathode zu verhindern, wurde bei der Untersuchung von Metallen und Legierungen die Ionenröhre mit Wasserstoff betrieben. Dies hatte außerdem noch den Vorteil, daß die Kathode nur sehr wenig zerstäubte; beim Betrieb mit Luft war die Zerstäubung etwas stärker. Versuchsweise wurde auch Argon verwandt, dabei trat jedoch eine sehr starke Zerstörung der Kathode auf, verbunden mit einer unregelmäßigen Entladung in der Röhre. Um den Wasserstoff von einer etwaigen Verunreinigung durch Sauerstoff zu befreien, wurde er über Palladiumasbest von ungefähr 400°C geleitet und das durch katalytische Bindung von Wasserstoff und Sauerstoff entstehende Wasser in einer Kühlschlange mit flüssiger Luft ausgefroren. Über ein Regulierventil und die Röhre wurde der Wasserstoff durch eine vierstufige Hg-Diffusionslampe wieder in das gleichzeitig als Vorvakuumgefäß dienende Vorratsgefäß gesaugt.

Die Hochspannungsanlage bestand aus einem in der Mitte geerdeten Transformator mit Doppelweggleichrichtung durch Glühventile. Zur Glättung der Hochspannung diente ein Ölkondensator von 0,5 μ F, bei einer Kontrolle mit zwischengeschalteter Glimmröhre erwies sich die Spannung als vollkommen ausgeglichen. Mittels eines Widerstandes von 14 Megohm aus Hochohmknordel und einem in Reihe geschalteten Milliampereometer konnte jederzeit die Spannung abgelesen werden.

Die untersuchten Metalle und Legierungen wurden meist in Form von ungefähr 2 bis 3 mm starken Blechen auf den Antikathodenkopf aufgeschraubt, oder aber, wie Germanium und γ -Messing, in Form eines Schwalbenschwanzes in ein Kupferblättchen eingelassen. Pulverförmige Substanzen wurden in ein mit Rillen versehenes Blättchen eingerieben oder eingepreßt und nach ungefähr drei Stunden Expositionszeit erneuert.

Die Spannungen, bei denen gearbeitet wurde, lagen unterhalb der Anregungsspannung der K -Serie, betrugen aber ein Mehrfaches der Anregungsspannung der L -Serie. Um zu prüfen, ob innerhalb der benutzten Spannungen eine Abhängigkeit des Intensitätsverhältnisses von Satelliten zur Hauptlinie besteht, wurde bei Zn eine Aufnahme bei nur etwa 1,5 kV hergestellt: Das Intensitätsverhältnis der kurzwelligen Satelliten zur Hauptlinie war dasselbe wie bei der vierfachen Spannung (6 kV).

Als vorteilhaft erwies es sich, bei verhältnismäßig geringer Stromstärke (10 bis 15 mA) mit scharfem Brennfleck zu arbeiten. Die Belichtungszeiten waren sehr verschieden; eine brauchbare Germaniumaufnahme wurde schon

nach 2 Stunden erhalten, für Eisen benötigte man ungefähr 20 Stunden. Pulverförmige Substanzen erforderten die doppelte Belichtungszeit.

Da bei Primäranregung mit der Möglichkeit einer Umwandlung oder Zersetzung des Antikathodenmaterials gerechnet werden muß, wurden von diesem in zweifelhaften Fällen stets Debye- oder Rückstrahlaufnahmen vor und nach der Belastung hergestellt, um zu prüfen, ob sich das Material verändert hatte oder nicht. Insbesondere bei pulverförmigen Stoffen, die auf der Antikathode ins Glühen kamen, erwies sich dies als unbedingt notwendig. Die Untersuchung von chemischen Verbindungen wurde beschränkt auf die Oxyde der Elemente, da die Debye-Aufnahmen zeigten, daß andere Verbindungen entweder bei Luftbetrieb der Röhre oxydierten oder aber bei Wasserstoffbetrieb reduziert wurden.

Die Auswertung der Aufnahmen.

Die Dispersion in den verschiedenen Wellenlängenbereichen wurde jeweils aus den bekannten Wellenlängen von $L\alpha$ und $L\beta$ berechnet. Dabei wurden für Ge, Ga und Zn die λ -Werte aus dem Siegbahnschen (11) Buch (S. 235) genommen, für Cu, Ni, Co und Fe die mit Konkavgitter gemessenen auf Kristallskala umgerechneten Werte von Tyrén (12), wobei zur Umrechnung die Formel benutzt wurde:

$$\lambda_{\text{abs}} = 1,0022 \lambda_{\text{Krist.}}$$

Die angegebenen λ -Werte von $L\alpha$ und $L\beta$ wurden als für das reine Element gültig angenommen. Die Dispersion betrug bei Ge $L\alpha, \beta$ 55,2 X-E./mm, bei Fe $L\alpha, \beta$ 30,8 X-E./mm.

Eine besondere Bestimmung der Wellenlängen, etwa durch Vergleichslinien, erfolgte nicht, da sich die Untersuchung vor allem auf die Form und Halbwertsbreite der Linien in Abhängigkeit von der chemischen Bindung erstreckte. Shearer (l. c.) hat bei verschiedenen Ni-Verbindungen keine Änderung der Wellenlänge von $L\alpha$ beobachtet und auch bei den vorliegenden Aufnahmen, bei denen teilweise mit genau gleicher Stellung der Platte bei verschiedenen Verbindungen eines Elementes gearbeitet wurde, tritt keine wesentliche Änderung in der Lage der L -Linien auf. Nur bei den Elementen Co und Fe, bei denen sich die Linienform mit der Bindung sehr stark änderte, scheint sich das Maximum der Linien wahrscheinlich infolge dieser Formänderung etwas zu verschieben.

Kennzeichnend für eine Spektrallinie ist ihre Halbwertsbreite, d. h. die Breite der Linie in halber Intensitätshöhe. Bei der Photometrierung der Linien mit einem Registrierphotometer von Zeiss wurden Schwärzungs-

marken mitphotometriert, so daß mittels der bekannten Schwärzungskurve der Platten die Photometerkurven in Intensitätskurven umgezeichnet werden konnten. Als Plattenmaterial dienten Hauff-Process-Platten, deren Schwärzungskurve für Cu L -Strahlung ($\lambda = 13 \text{ \AA}$) von Saur bestimmt worden ist¹⁾. Dabei wurde die Änderung der Form der Schwärzungskurve in dem untersuchten Gebiet ($\lambda = 10$ bis $\lambda = 18 \text{ \AA}$) vernachlässigt, was bei nicht zu großen Schwärzungen ohne Einfluß auf die Bestimmung der Halbwertsbreite sein dürfte. Bei kleinen Schwärzungen verläuft die Schwärzungskurve auch für ultraweiche Strahlung praktisch geradlinig; je weicher die Strahlung ist, desto früher beginnt die Kurve nach kleineren Schwärzungen abzubiegen (für Cu L -Strahlung etwa bei $S = 0,5$). Die Genauigkeit in der Bestimmung der Halbwertsbreiten wurde durch Mittelwertbildung mehrerer Aufnahmen gesteigert. Dabei wurden auch bei sehr verschieden stark geschwärzten Aufnahmen stets die gleichen Werte für die Halbwertsbreite erhalten. Die maximale Abweichung der einzelnen Aufnahmen untereinander betrug etwa 8%; der Fehler der angegebenen Halbwertsbreiten ist sicher kleiner als dieser Betrag.

Die Meßergebnisse.

Ge $L\alpha$ und $L\beta$. Untersucht wurden metallisches Germanium und Germaniumoxyd (GeO_2) der Fa. Schuchardt. Fig. 1 zeigt eine vergrößerte Aufnahme von Germanium, Fig. 2 Photometerkurven von ungefähr gleich stark belichteten Aufnahmen von Germaniummetall und Germaniumoxyd. Die maximale Schwärzung der photometrierten Linien war klein, der Elektrometerausschlag des Photometers nahezu linear proportional der Schwärzung, so daß die Photometerkurven den tatsächlichen Intensitätsverlauf der Linien ziemlich gut wiedergeben²⁾. Bei beiden Substanzen sind $L\alpha$ und $L\beta$ vollkommen symmetrische Linien mit Satelliten auf der kurzwelligen Seite. Beim reinen Element sind die Satelliten sehr scharf, der von Thoriaeus (l. c.) gemessene Satellit α' erweist sich als aus zwei Linien bestehend; die schwächere kürzerwelligere Linie wird im folgenden mit α'' bezeichnet, während für den längerwelligeren Satelliten die Bezeichnung α' beibehalten wird. Als Mittelwert der Halbwertsbreite ergab sich für $L\alpha$ 1,45 Volt, für $L\beta$ 1,9 Volt.

¹⁾ Eine Zusammenstellung der Schwärzungskurven der Hauff Process-Platten für den weiten Wellenlängenbereich von 1,54 bis 68 Å findet sich bei E. Gwinner und H. Kiessig, Der Einfluß der Gitterbindung auf die Bor- K -Linie, ZS. f. Phys. **107**, 449, 1937. — ²⁾ Das gilt auch für die übrigen Photometerkurven mit Ausnahme von Fig. 6.

Das Oxyd weist gegenüber dem Element das später auch bei Zink und Kupfer beobachtete Verhalten auf, daß nämlich die Intensität der Satelliten im Vergleich zu der zugehörigen Hauptlinie geringer ist als beim Element und die Satelliten verwaschen erscheinen, für α' und α''' tritt nur ein Satellit auf, dessen Abstand von der Hauptlinie mit dem mittleren Abstand

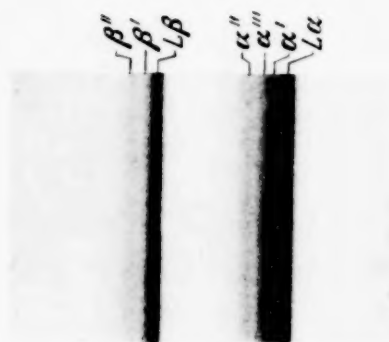


Fig. 1. $L\alpha$ und $L\beta$ von Germaniummetall (etwa 3fach vergrößert).

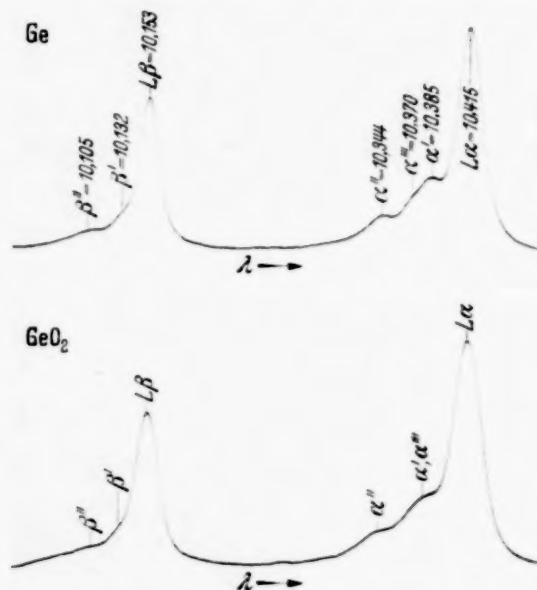


Fig. 2. Photometerkurven der Ge $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Germaniummetall und Germaniumoxyd. (Übersetzung 1 : 20, Spalt $0,1 \times 1,6$ mm, verkleinert auf etwa $\frac{1}{3}$.)

von α' und α''' beim Element übereinstimmt. Besonders auffallend ist beim Germaniumoxyd eine starke Verbreiterung der Hauptlinien, die schon bei bloßer Betrachtung der Aufnahmen mit dem Auge deutlich erkennbar ist. Die Halbwertsbreiten betragen für $L\alpha$ 2,05 Volt, und für $L\beta$ 2,65 Volt: sie sind also um mehr als 30% größer als beim metallischen Germanium.

Germanium besitzt ein kubisches Gitter (Zinkblende — Typus ZnS). Germaniumoxyd GeO_2 ist polymorph, bei niedriger Temperatur tetragonal, über 1033°C hexagonal.

Ga $L\alpha$ und $L\beta$. Neben Gallium met. (Fa. Schuchardt) wurde Galliumoxyd Ga_2O_3 untersucht, das durch starkes Glühen von Galliumammoniumalaun (Kaliwerke Aschersleben) hergestellt wurde. Obwohl der Schmelzpunkt von Gallium bei nur 30°C liegt, gelang es, durch Einpressen des Galliums in ein gut gekühltes Kupferblättchen und durch schwache Belastung der Antikathode die Linien des Elements zu erhalten (siehe Fig. 3). Diese zeigen genau dasselbe Aussehen wie die Linien von Germaniummetall (vgl. Fig. 2). Die für die Satelliten des Galliums gemessenen Wellenlängen stimmen überein mit den λ -Werten von van der Tuuk (11), dessen Werte für $L\alpha$ und $L\beta$ zur Ausmessung der Satelliten benutzt wurden.

Die Satelliten von Ga_2O_3 zeigen gegenüber dem reinen Metall keine Veränderung, dagegen ergaben sich die Halbwertsbreiten von $L\alpha$ und $L\beta$ um 25% kleiner als bei Galliummetall. Die Halbwertsbreiten sind bei Gallium: für $L\alpha$ 2,2 Volt, $L\beta$ 2,1 Volt, bei Ga_2O_3 : für $L\alpha$ 1,65 Volt, $L\beta$ 1,65 Volt. Gallium hat ein rhombisches Gitter. Das Gitter von Ga_2O_3 ist nicht bekannt, oberhalb 650° vermutlich hexagonal oder rhombisch.

Zn $L\alpha$ und $L\beta$. Die Zn L -Linien sind in ihrem Aussehen den Linien der vorhergehenden Elemente vollkommen ähnlich; die Satelliten sind an die wiederum symmetrischen Hauptlinien etwas herangerückt. Untersucht wurden neben metallischem Zink (hexagonal dichteste Kugelpackung) die Legierungen: α -Messing (30% Zn, 70% Cu), β -Messing (CuZn) und γ -Messing (Cu_5Zn_8), außerdem Zinkoxyd (ZnO) von Merck (hexagonal Wurtzit-Typus)¹⁾. Die Untersuchung der Messinglegierungen wurde ausgeführt, um festzustellen, welchen Einfluß die Nachbaratome auf das M IV V-Niveau eines Zinkatoms oder Kupferatoms ausüben. Die Zn L -Linien von Zink und den Messinglegierungen zeigen keinen beobachtbaren Unterschied, so daß offenbar der Einfluß der den Zn-Atomen im periodischen System benachbarten Cu-Atome auf die M IV V-Elektronen des Zinks nur sehr gering ist.

Fig. 4 zeigt vergrößerte Aufnahmen von Zn und ZnO , Fig. 5 deren Photometerkurven. Die Satelliten sind bei Zink sehr scharf: α' (nach Thoriaeus) kann wiederum deutlich in α' und α'' unterschieden werden; bei stark belichteten Aufnahmen tritt ein weiterer bisher noch nicht gemessener Satellit kürzerwellig als α'' auf. Die Halbwertsbreiten bei metallischem Zink und den oben erwähnten Legierungen sind innerhalb der Meßgenauigkeit dieselben, nämlich 1,75 Volt für $L\alpha$ und 2,15 Volt für $L\beta$. Zinkoxyd weist bei den Satelliten das auch bei Germaniumoxyd beobachtete Verhalten auf (siehe Fig. 5): α' und α'' sowie α'' und α''' werden jeweils durch einen schwachen verwaschenen Satelliten ersetzt. Eine Verbreiterung der Hauptlinien tritt nicht auf.

¹⁾ Herrn Dr. Bumm danke ich für seine wertvollen Ratschläge und seine tatkräftige Mithilfe bei der Herstellung der Schmelzen.

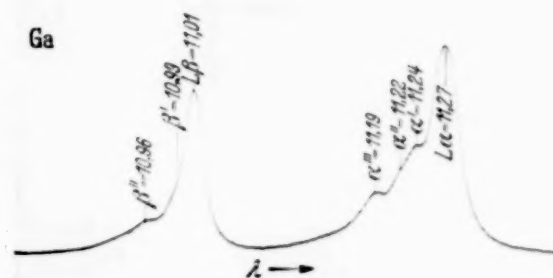


Fig. 3. Photometerkurve der Ga $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Galliummetall.

(Übersetzung 1:15, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $1/3$.)

Außer diesen Aufnahmen wurde noch versucht, die Linien von Zinksilikat und Zinkwolframat zu erhalten. Es traten dieselben Linien auf wie bei Zinkoxyd; die Kontrolle mittels Debye-Aufnahmen zeigte jedoch, daß sich ein großer Teil der Präparate in Oxyd verwandelt hatte.

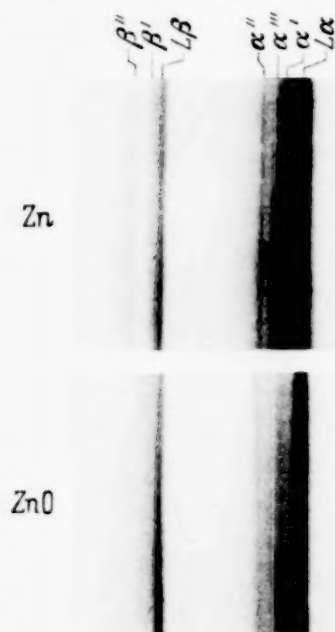


Fig. 4. Die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Zink und Zinkoxyd (etwa 3fach vergrößert).

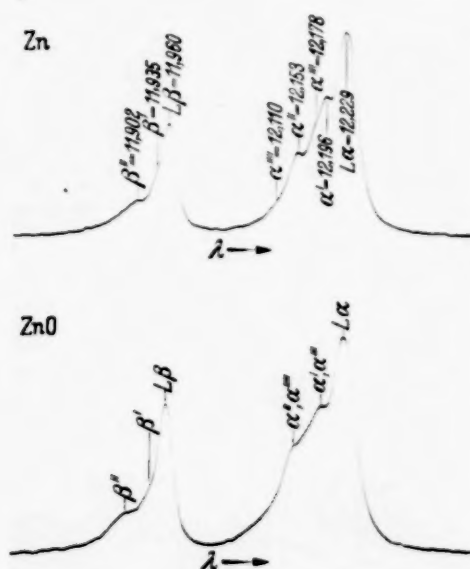


Fig. 5. Photometerkurven der $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Zink und Zinkoxyd. (Übersetzung 1 : 10, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $1/3$.)

Cu $L\alpha$ und $L\beta$. Die Cu L -Linien verschiedener Verbindungen und Legierungen wurden bereits durch Saur (l. c.) weitgehend untersucht. Bei den Aufnahmen der Zn L -Linien der verschiedenen Messinglegierungen wurden auf derselben Platte gleichzeitig auch die Cu-Linien erhalten. Zum Vergleich wurde noch eine sehr stark belichtete Aufnahme von reinem Elektrolytkupfer hergestellt. Die Messinglegierungen zeigten auch in den Cu-Linien keinen beobachtbaren Unterschied. Als Halbwertsbreite ergab sich für $L\alpha$ 3,4 Volt (nur aus α - und γ -Messing, da β -Messing zu stark belichtet) und für $L\beta$ 3,4 Volt. Bei den Cu-Linien ist zu berücksichtigen, daß die Satelliten so nahe an die Hauptlinien herangerückt sind, daß sie die Messung der Halbwertsbreite beeinflussen und diese vergrößern (ohne Satelliten $L\alpha = 2,7$ Volt, $L\beta = 2,8$ Volt). Die von Saur gemessene geringe Halbwertsbreite von 3,2 Volt bei CuO dürfte vor allem wiederum auf die schwache Intensität der Satelliten bei CuO zurückzuführen sein. Gegenüber reinem Kupfer zeigen die Messinglegierungen wesentlich schärfere Satelliten ungefähr derselben Intensität, was ihre genaue Ausmessung erlaubt. Fig. 6 zeigt die Photometerkurve einer sehr stark belichteten Aufnahme der Cu L -Linien von β -Messing (CuZn).

Der bei Saur als Komponente K bezeichnete Satellit dürfte α' und α''' entsprechen und ist auf der Aufnahme deutlich in zwei Linien getrennt. Wie schon Siegbahn in seinem Buch vermutet (S. 235), kann die dort mit α' bezeichnete Linie eigentlich als Fortsetzung von α'' angesehen werden: außerdem tritt noch ein Satellit α''' auf, sowie bei $L\beta$ ein weiterer Satellit β''' , der ungefähr dem von Karlsson (siehe Siegbahn S. 235) angegebenen Satellit β'' entspricht. Während das Auftreten kurzwelliger Satelliten sehr häufig ist, sind nur wenige Fälle bekannt, wo solche auf der langwelligen Seite der Hauptlinien gefunden wurden. Bei der Aufnahme von β -Messing sind zwei solche langwellige Satelliten vorhanden (α^V und α^VI), auch bei einer stark belichteten Cu-Aufnahme treten diese auf, allerdings etwas schwächer und nicht sehr scharf. Eine Erklärung dieser Satelliten durch irgendwelche Fremddlinien ist nicht möglich.

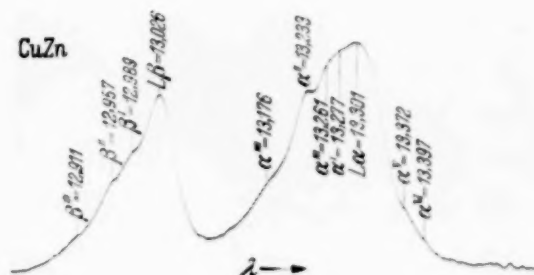


Fig. 6. Photometerkurve der Cu $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von β -Messing (Cu Zn). (Übersetzung 1 : 10, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $\frac{1}{3}$.)

Ni $L\alpha$ und $L\beta$. Neben der Bestimmung der Halbwertsbreite von $L\alpha$ bei Ni und Ni_2O_3 durch Saur (l. c.), die keinen Unterschied ergab, liegen Untersuchungen von $L\alpha$ und $L\beta$, sowie der α -Satelliten durch Shearer (l. c.) an verschiedenen Nickelverbindungen mit Konkavkristallspektrometer vor. Ein Unterschied in den Wellenlängen von $L\alpha$ und $L\beta$ trat dabei nicht auf, dagegen fand er eine starke Änderung des Aussehens der Satelliten. In der vorliegenden Arbeit wurde Ni (kubisch flächenzentriert), Ni_3Mo (hexagonal)¹⁾ und Ni_2O_3 (Gitter unbekannt) untersucht, eine Aufnahme von Ni_2O_3 zeigt Fig. 7. Die Photometerkurven der Aufnahmen von Ni und Ni_2O_3 (Fig. 8) stimmen mit denen von Shearer gut überein. Während die Satelliten beim Oxyd sehr scharf sind, treten sie bei Ni und Ni_3Mo stark verwaschen auf, sind jedoch noch zu unterscheiden. Bei einer stark belichteten Ni-Aufnahme war noch ein weiterer Satellit α''' zu erkennen. Shearer gibt an, bei den Ni-Verbindungen einen verschiedenen Abstand der Satelliten von der Hauptlinie feststellen zu können, jedoch ist der von ihm gemessene Unterschied nicht größer als die Meßgenauigkeit dieser schwachen und breiten Satelliten beträgt.

¹⁾ Herrn Dr. Winkler danke ich für die Überlassung des Präparates.

Die Hauptlinien selbst sind unsymmetrisch mit Steilabfall nach der kurzwelligen Seite. Während die $L\alpha$ -Linie von metallischem Nickel keinerlei Struktur aufweist, ist die $L\alpha$ -Linie von Ni_2O_3 in zwei Komponenten A_2 und A_1 zu unterscheiden, von denen die letztere schwächer ist. Für die Halbwertsbreiten von $L\alpha$ wurde in Übereinstimmung mit Saur bei Ni und Ni_3Mo 2,7 Volt, bei Ni_2O_3 2,9 Volt gemessen. Die Halbwertsbreite von $L\beta$ ist wegen den direkt anschließenden Satelliten nur bei Ni_2O_3 genau zu bestimmen, sie betrug 2,8 Volt.

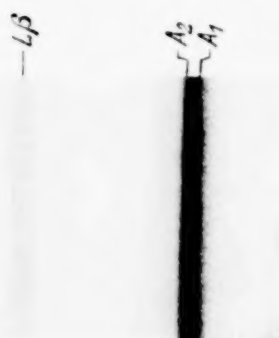


Fig. 7. Die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Ni_2O_3 (etwa 3fach vergrößert).

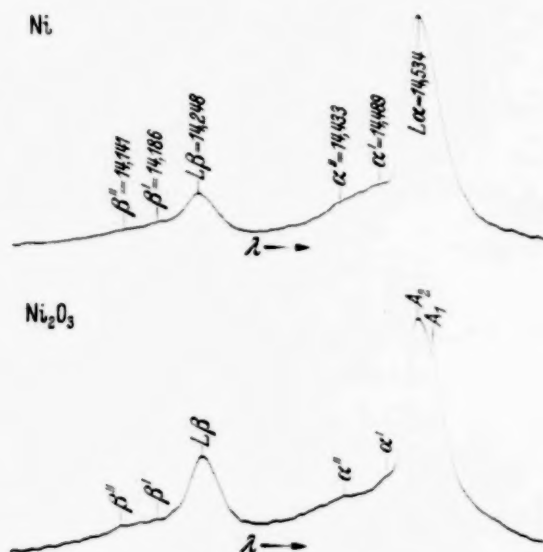


Fig. 8. Photometerkurven der $Ni\ L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Ni und Ni_2O_3 . (Übersetzung 1:10, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $\frac{1}{3}$).

Co $L\alpha$ und $L\beta$. Besonders stark trat der Einfluß der Bindung bei Kobalt in Erscheinung. Wie bei Nickel wurden auch bei Kobalt drei α -Satelliten und zwei β -Satelliten gemessen, die bis jetzt nicht bekannt waren. Ihre Intensität war jedoch zu schwach, um eine Änderung mit der Bindung festzustellen. Als Material zur Bestimmung der L -Linien des metallischen Kobalts wurde sehr reines, im Wasserstoffstrom gesintertes Kobalt¹⁾ benutzt. Dabei wurde die $L\alpha$ -Linie deutlich als aus zwei Komponenten bestehend mit Steilabfall nach der kurzwelligen Seite erhalten (Fig. 9). Auch bei der $L\beta$ -Linie, die nur mit geringer Intensität erhalten wurde, war eine kurzwellige Komponente B analog angedeutet. Als Halbwertsbreite wurde gemessen für $L\alpha$ 4,0 Volt, für $L\beta$ ebenfalls 4,0 Volt. Das Gitter von Kobalt ist unterhalb 456° hexagonal dichteste Kugelpackung (α -Gitter), bei höherer Temperatur aber ein flächenzentriert kubisches Gitter (β -Co). Eine Aufnahme mit gut gedichteter Apparatur und H_2 -Ionenbetrieb, bei der die

¹⁾ Herrn Prof. Dr. Grube bin ich für die zeitweise Überlassung der Apparatur zum Sintern des Kobalts sehr zu Dank verpflichtet.

Antikathode durch hohe Belastung und schlechte Kühlung auf Rotglut gehalten wurde, ergab eine stark veränderte Linie: Die Aufspaltung in zwei Komponenten war völlig verschwunden, es wurde *eine* unsymmetrische Linie erhalten mit etwa derselben Halbwertsbreite.

Dies Verhalten wurde zunächst der Gitterumwandlung zugeschrieben, ähnlich dem Verhalten der Kohlenstoff-K-Linie, die bei den beiden Modifikationen Diamant und Graphit ein völlig anderes Aussehen zeigt [siehe (3)]. Mit derselben Antikathode wurde nun die Aufnahme bei tiefer Temperatur wiederholt, dabei trat jedoch die erwartete Wiederaufspaltung der $L\alpha$ -Linie in zwei Komponenten *nicht* auf. Damit war die unwahrscheinliche Annahme eines reinen Temperatureffektes ausgeschlossen. Es bestand nun vor allem noch die Möglichkeit, daß die Rückumwandlung des Kobalts nicht vollständig war oder aber, daß sich die Oberfläche verändert hatte. Eine Debye-Aufnahme ergab nur das α -Gitter, jedoch genügt bei den weichen L -Linien bereits eine sehr geringe Änderung der Oberfläche, die durch eine Debye-Aufnahme noch nicht nachzuweisen ist, um die veränderte Form der L -Linien zu erklären. Wurde nun die Oberfläche abgefeilt oder abgehobelt, so erhielt man wieder zwei Komponenten, allerdings nicht mehr so scharf ausgeprägt wie bei der ursprünglichen Aufnahme. Damit schied auch die einzige weiter noch vorhandene Möglichkeit aus, daß nämlich das beobachtete Verhalten von dem beim Sintern sicher aufgenommenen Wasserstoff herrührte, da dieser bei hohen Temperaturen wieder abgegeben wird und während der Aufnahme bei Rotglut der Antikathode abgepumpt wurde (der H_2 -Druck während des Ionenbetriebs beträgt nur ungefähr 10^{-2} mm). Es wurde vermutet, daß von der Kathode zerstäubtes

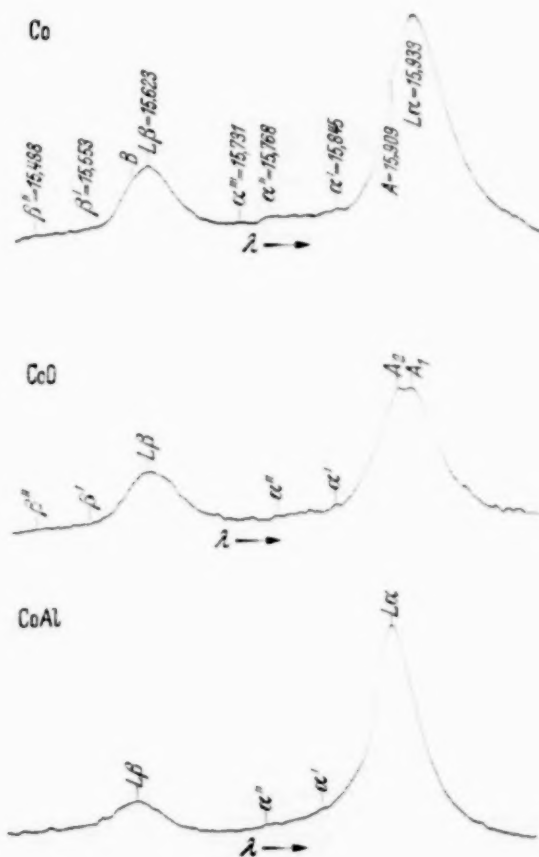


Fig. 9. Photometerkurven der Co $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linie von met. Co, CoO und CoAl.
(Übersetzung 1:10, Spalt $0,1 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $1/3$.)

Aluminium sich auf der Oberfläche mit dem Kobalt legiert hatte. Aus diesem Grunde wurde Co mit 5% Al (β -Gitter) und die metallische Verbindung CoAl untersucht. Letztere besitzt CsCl-Typus (Überstruktur), jedes Al-Atom ist von acht Co-Atomen umgeben und umgekehrt.

Während bei Co + 5% Al eine Aufspaltung in zwei Komponenten noch schwach zu erkennen war, ergab CoAl eine Linie mit einer um 20% kleineren Halbwertsbreite als Kobalt ($L\alpha$ 3,2 Volt). Es ist deshalb als wahrscheinlich anzunehmen, daß sich während der Aufnahme bei hoher Temperatur der Co-Antikathode auf diese aufgestäubtes Aluminium mit dem Kobalt legierte und schließlich die Verbindung CoAl bildete. Die erhaltene Linienform könnte daraus gut erklärt werden.

Außer diesen Legierungen wurden noch die Mischkristalle Co + 7,5% Si (α -Gitter) und Co + 40% Ni (β -Gitter) untersucht. Bei diesen Legierungen ist jeweils ein Teil der Co-Atome durch Silicium bzw. Ni-Atome unregelmäßig ersetzt. Die Aufspaltung in zwei Komponenten war in beiden Fällen vorhanden, allerdings war sie bei Co + 40% Ni nicht so scharf wie bei Co + 7,5% Si, und bei diesem wiederum weniger ausgeprägt als bei reinem Co. Die Halbwertsbreite war etwa dieselbe, nämlich 4,2 Volt für $L\alpha$ bei Co + 7,5% Si und 4,0 Volt für $L\alpha$ bei Co + 40% Ni.

Eine vollständig andere Linienform wurde schließlich bei der Untersuchung von CoO erhalten (siehe Fig. 9). Die $L\alpha$ -Linie erscheint als vollkommen symmetrische Linie aus zwei gleich starken Komponenten A_1 und A_2 ; auch die schwache $L\beta$ -Linie sieht gleich aus (infolge der geringen Intensität auf der Photometerkurve nicht so gut zu erkennen wie auf der Aufnahme). Die Halbwertsbreite ist dieselbe wie bei Cobalt met., nämlich 4,1 Volt für $L\alpha$ und für 4,0 Volt für $L\beta$. CoO besitzt ein Gitter vom Steinsalztypus.

Fe $L\alpha$ und $L\beta$. Bei Eisen wurden untersucht neben reinem Elektrolyt-eisen Mischkristalle mit 6% Al (α -Fe), 29,4% Ni (γ -Fe), sowie Alnistahl (12% Al, 26% Ni) und mit Wasserstoff beladenes Eisen¹⁾, welcher allerdings im Vakuum mindestens teilweise wieder abgegeben wurde. Sämtliche Aufnahmen zeigten dasselbe Aussehen der L-Linien, breite Linien mit Steilabfall nach der kurzwelligen Seite (siehe Fig. 10 und 11). Bei $L\alpha$ und $L\beta$ konnten je zwei kurzwellige Satelliten gemessen werden. Die Halbwertsbreiten der verschiedenen Legierungen waren innerhalb der Meßgenauigkeit

¹⁾ Für die freundliche Überlassung der Proben bin ich zu Dank verpflichtet Herrn Dr. Schneider (Fe + 29,4 Ni), der Firma R. Bosch A.-G. (Alnistahl) und Herrn Dr. Eisenhut (H₂ beladenes Eisen).

dieselben, und zwar für $L\alpha$ 3,6 Volt und für $L\beta$ 3,7 Volt. Bei Eisenoxyd Fe_2O_3 (rhomboedrisches Gitter) tritt wiederum eine Aufspaltung in zwei Komponenten A_1 und A_2 auf, von denen die kurzwellige etwas stärker ist, ähnlich wie bei Ni_2O_3 . Daß der Satellit α' so stark hervortritt, rührt offenbar nur teilweise davon her, daß er auf dem Abfall der kurzwelligen Komponente A_2 aufgebaut ist. Besonders auffallend ist noch, daß das

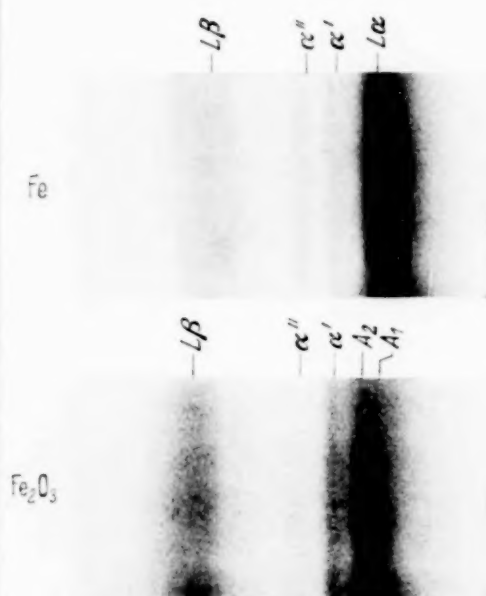


Fig. 10. Die Fe $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Eisen- und Eisenoxyd (Fe_2O_3) (etwa 2fach vergrößert).

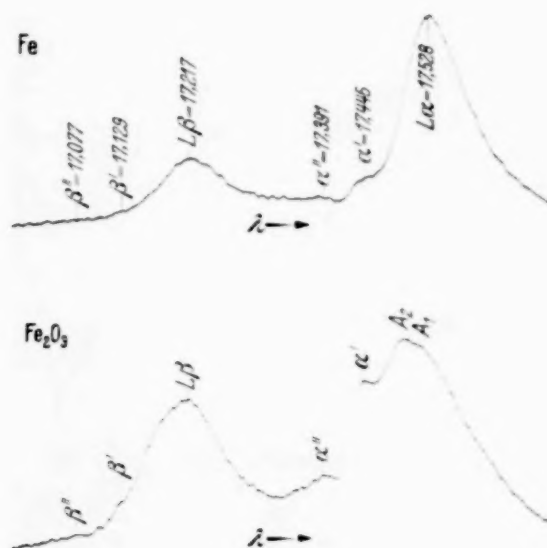


Fig. 11. Photometerkurven der Fe $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien von Eisen und Eisenoxyd (Fe_2O_3). (Übersetzung 1 : 7, Spalt $0,2 \times 1,7$ mm, verkleinert auf etwa $1/3$.)

Intensitätsverhältnis von $L\alpha$ zu $L\beta$ bei Eisenoxyd stark zugunsten von $L\beta$ verändert ist. Die Halbwertsbreiten sind bei Eisenoxyd wesentlich größer als bei Eisen, sie betragen für $L\beta$ 5,0 Volt, für $L\alpha$ 6,0 Volt, wobei allerdings zu berücksichtigen ist, daß bei $L\alpha$ der Satellit α' mitgemessen wurde, ohne diesen beträgt die Halbwertsbreite etwa 5,0 Volt, ist also um 40% größer als bei elementarem Fe.

Diskussion der Meßergebnisse.

a) Die Satelliten. Die untersuchten $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien waren begleitet von einer größeren Anzahl Satelliten, deren Auftreten meist einer Mehrfachionisation der M IV V-Schale zugeschrieben wird (13) (14). Der Abstand der Satelliten von der zugehörigen Hauptlinie konnte genau bestimmt werden, er ist bei den $L\alpha$ - und $L\beta$ -Satelliten verschieden. In Tabelle I sind die Wellenlängen der Satelliten der Elemente in Ångström und ihr

Tabelle 1.

Die Wellenlängen der Satelliten in Angström und ihr Abstand in Volt von der zugehörigen Hauptlinie.

	32 Ge		31 Ga		30 Zn		29 Cu		28 Ni		27 Co		26 Fe	
	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV	λ	ΔV
β'''							12,911	8,3						
β''	10,105	5,75	10,96	5,1	11,902	5,0	12,957	5,0	14,141	6,5	15,488	6,8	17,077	5,8
β'	10,132	2,5	10,99	2,3	11,935	2,1	12,989	2,7	14,186	3,8	15,553	3,5	17,129	3,7
$L\beta$	10,153		11,01		11,960		13,026		14,248		15,623		17,217	
α'''					12,110	9,8	13,176	8,7						
α''	10,370	5,1	11,22	5,2	12,178	4,2	13,261	2,8	14,384	9,1	15,731	9,8		
α''	10,344	8,1	11,19	7,6	12,153	6,3	13,233	4,75	14,433	6,15	15,768	8,0	17,391	5,5
α'	10,385	2,3	11,24	3,1	12,196	2,7	13,277	1,65	14,489	2,7	15,845	4,3	17,445	3,3
$L\alpha$	10,415		11,27		12,229		13,301		14,534		15,933		17,528	
α^V							13,372	+4,9						
α^{VI}							13,397	+6,65						

Der Wellenlängenbestimmung wurden zugrunde gelegt die Werte für $L\alpha$ und $L\beta$ von Thoriaeus (Cu), Karlsson (Zn), van der Tuuk (Ga) (siehe Siegbahn, S. 235), sowie die von F. Tyrén (12) mit Konkavgitter gemessenen Werte für Ni.

Co und Fe, nach Umrechnung auf Kristallkala ($\frac{\lambda_{\text{abs}}}{\lambda_{\text{Krist}}} = 1,0022$).

Abstand von der zugehörigen Hauptlinie in Volt angegeben. Soweit die Satelliten schon bekannt waren, stimmen die Werte mit den früheren Messungen überein. Infolge des guten Auflösungsvermögens der benutzten Apparatur wurde bei Ge, Zn und Cu der in der Literatur als α' angegebene Satellit in zwei Linien α' und α''' aufgelöst erhalten. Eine größere Anzahl schwächerer Satelliten wurde gefunden, insbesondere die Satelliten von Co und Fe. Bei Ge und Zn werden die Satelliten α' und α''' bzw. α'' und α'''' beim Oxyd jeweils durch einen Satelliten ersetzt, dessen Abstand von der zugehörigen Hauptlinie ungefähr dem mittleren Abstand der ursprünglichen Satelliten entspricht. Der Abstand der Satelliten untereinander blieb sonst stets der gleiche; der Abstand gegenüber der Hauptlinie wurde deutlich meßbar nur dann verändert, wenn letztere wie bei den Co- und Fe-Verbindungen eine durch die Bindung wesentlich veränderte Form aufwies. Intensität und Schärfe der Satelliten waren verhältnismäßig stark von der Bindung abhängig.

b) *Die Halbwertsbreiten.* In der Tabelle 2 sind die bei den verschiedenen Verbindungen und Legierungen gefundenen Halbwertsbreiten angegeben; sie sind verhältnismäßig klein. Ein allgemeiner Vergleich mit den K -Linien der untersuchten Elemente ist schwer, da Messungen derselben Linien von verschiedenen Forschern stark voneinander abweichen. Für die Cu $K\alpha_1$ -Linie z. B., für die mehrere Messungen vorliegen, wurde gefunden: Von Ehrenberg und v. Susich (15) 1,8 Volt¹⁾, Valasek 1,98 Volt, von Purks (S. 11), bei dessen Registrierungen jedoch offenbar eine Störquelle vorhanden war (nach Siegbahn S. 370) 3,2 Volt, von S. K. Allison (16) 3,0 Volt und neuerdings von Bearden und Shaw (17) 2,9 Volt. Letztere haben auch die Halbwertsbreiten einiger anderen K -Linien gemessen; sie fanden beispielsweise bei Cu für $K\alpha_2$ ($K-L$ II) 3,6 Volt, für $K\beta$ ($K-M$ II, III) 6,0 Volt (Ehrenberg und v. Susich 3,7 Volt!). Bei den Elementen Ni, Co und Fe wurde von ihnen auch die Halbwertsbreite der β_5 -Linie gemessen, die dem Übergang $K-M$ IV, V entspricht, deren Ausgangsniveau also dasselbe ist wie das der $L\alpha$ -Linie. Sie fanden bei Ni 8,0 Volt, bei Co 7,9 Volt und bei Fe 6,9 Volt. Eine Erklärung für die im Vergleich zu den L -Linien unverhältnismäßig großen Halbwertsbreiten der K -Linien liegt vielleicht in der nach Bearden und Shaw bei allen K -Linien vorhandenen Unsymmetrie, die auf Begleitlinien schließen läßt. Eine Steigerung des Auflösungsvermögens und damit der Meßgenauigkeit bei den K -Linien würde wohl eine Klärung bringen.

¹⁾ Bei Siegbahn fälschlicherweise als Halbweite angegeben!

Tabelle 2. Halbwertsbreiten der $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien bei den verschiedenen Verbindungen und Legierungen in Volt.

32 Ge			31 Ga			30 Zn		
	$L\alpha$	$L\beta$		$L\alpha$	$L\beta$		$L\alpha$	$L\beta$
Ge	1,45	1,9	Ga	2,2	2,1	Zn	1,75	2,15
Ge O ₂	2,05	2,65	Ga ₂ O ₃	1,65	1,65	α -Messing (30% Zn)	1,7	—
						CuZn	—	2,1
						Cu ₅ Zn ₈	1,8	—
						Zn O	1,7	2,15

29 Cu					28 Ni	
	$L\alpha$	ohne Satellit	$L\beta$	ohne Satellit	$L\alpha$	$L\beta$
Cu	3,7 nach Saur		3,5	2,8	Ni	2,7
α -Messing (30% Zn)	3,3	2,7	3,3	2,8	Ni ₃ Mo	2,7
Cu ₅ Zn ₈	3,4	2,7	—	—	Ni ₂ O ₃	2,9
Cu O	3,2 nach Saur		—	—		2,8

27 Co			26 Fe	
	$L\alpha$	$L\beta$	$L\alpha$	$L\beta$
Co	4,0	4,0	Fe	3,5
Co O	4,1	4,0	Fe + 6% Al (α)	3,6
Co Al	3,2	—	Fe + 29,4% Ni (γ)	3,7
Co + 7,5% Si	4,2	—	Fe mit H ₂ beladen	3,6
Co + 40% Ni	4,0	—	Fe + 26% Ni + 12% Al	3,7
			Fe ₂ O ₃ (mit Satellit)	6,0
			Fe ₂ O ₃ (ohne Satellit)	5,0

$L\alpha$ und $L\beta$ sind bei den einzelnen Elementen im allgemeinen gleich breit, mit Ausnahme von Ge und Zn, wo sie beim Element und Oxyd im selben Verhältnis abweichen. Da $L\alpha$ und $L\beta$ dasselbe Ausgangsniveau haben ($M\text{ IV}$ und $M\text{ V}$ sind bei den untersuchten Elementen nicht mehr unterschieden), läßt sich daraus auf etwa gleiche Breite der $L\text{ II}$ - und $L\text{ III}$ -Terme schließen; bei Zn und Ge ist jedoch offenbar der $L\text{ II}$ -Term breiter.

Wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist, hängen die Halbwertsbreiten der L -Linien stark von der chemischen Bindung ab; nur bei den Zn-Linien wurden stets dieselben Werte erhalten. Roseberry und Bearden (18) haben mit Doppelkristallspektrometer die Abhängigkeit der Halbwertsbreiten der K -Linien von Zink und Eisen von der Bindung untersucht. Sie finden für die Zink- K -Linien ebenfalls keinen Unterschied der Halb-

wertsbreiten bei Zn und ZnO. Bei Eisenoxyd (Fe_2O_3) messen sie eine Verbreiterung der K -Linien gegenüber Eisen, und zwar bei $K\alpha_1$ ($K-L$ III) von 3,15 Volt auf 3,92 Volt, bei $K\alpha_2$ ($K-L$ II) von 3,67 Volt auf 3,88 Volt, bei $K\beta$ ($K-M$ II, III) von 4,13 Volt auf 4,81 Volt, für $K\beta_5$ ($K-M$ IV, V) finden sie beide Male denselben Wert: 6,8 Volt. Eigenartigerweise werden also nach ihren Messungen die inneren Terme stärker beeinflusst als die äußeren Terme, was sich nur schwer erklären läßt.

c) *Linienasymmetrie und chemische Bindung.* $L\alpha$ und $L\beta$ haben bei ein und demselben Präparat nahezu die gleiche Linienform, was sich auf Grund ihrer Entstehung aus dem Übergang eines Elektrons desselben Ausgangsniveaus erklärt. Bei den Elementen Ge, Ga, Zn sind die Linien vollkommen symmetrisch, wie es bei Übergängen aus vollbesetzten Niveaus (siehe Tabelle 3) zu erwarten ist [siehe auch Fröhlich (19), S. 139]. Auch bei Cu scheinen die Linien symmetrisch zu sein, allerdings ließe sich eine geringe Unsymmetrie infolge der dicht benachbarten Satelliten kaum nachweisen.

Im Gegensatz zu der symmetrischen Linienform bei diesen Elementen erhält man von Ni ab bei den Metallen unsymmetrische Linien mit Steilabfall nach der kurzwelligen Seite. Diese Linienform ist nach der Theorie (siehe Fröhlich l. c.) charakteristisch für Übergänge von Elektronen aus nicht voll besetzten Elektronenbändern. Dies ist nun auch von Nickel ab der Fall. In der folgenden Tabelle 3 ist die Verteilung der äußersten Elektronen angegeben, wie sie etwa nach Slater (21) den Elementen im festen Zustand zukommt:

Tabelle 3.

	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge
3 d	7,3	8,3	9,4	10	10	10	10
4 s	0,7	0,7	0,6	1	2	2	2
4 p	—	—	—	—	—	1	2

Wie die Ni-Linien zeigen auch die Co- und Fe-Linien beim reinen Metall und bei den Legierungen ausgesprochen unsymmetrischen Charakter.

Für Nichtleiter fordert die Elektronentheorie vollbesetzte Bänder für die äußersten Elektronen [siehe Fröhlich l. c., Hund (20)], die entsprechenden Röntgenlinien müßten infolgedessen ein symmetrisches Aussehen haben. Dies ist auch bei CoO sehr gut erfüllt. Die beiden gleichstarken Komponenten A_1 und A_2 lassen auf eine Aufspaltung in zwei etwa gleich breite Bänder schließen.

Die Linienform von $L\alpha$ und $L\beta$ bei Ni_2O_3 und Fe_2O_3 ist zwar nicht symmetrisch, jedoch bestehen diese Linien ebenfalls aus zwei Komponenten verschiedener Intensität, die symmetrisch zu sein scheinen. Eigenartig ist bei Fe_2O_3 das starke Hervortreten von α' , es wäre möglich, daß noch eine weitere Komponente der Hauptlinie $L\alpha$ mit α' zusammenfällt.

Die besonderen Feinheiten in der Linienform, wie sie beispielsweise bei den Co-Legierungen auftreten, lassen sich heute noch nicht erklären, ebensowenig die bei Fe_2O_3 vorhandene Änderung des Intensitätsverhältnisses von $L\alpha$ zu $L\beta$. Wie bei der Kohlenstoff-K-Linie wird auch hier z. B. die Gitterform eine Rolle spielen, irgendein klar erkennbarer Zusammenhang besteht aber nicht.

Zusammenfassung.

1. Die $L\alpha$ - und $L\beta$ -Linien der Elemente 26 Fe bis 32 Ge und deren Verbindungen und Legierungen werden untersucht; dabei wird eine Anzahl neuer Satelliten festgestellt und gemessen.

2. Bei den Elementen Ge, Ga und Zn sind $L\alpha$ und $L\beta$ stets vollkommen symmetrisch; bei Ni, Co und Fe haben diese Linien bei metallischen Leitern ein unsymmetrisches Aussehen mit Steilabfall nach der kurzwelligen Seite.

3. Die Linienform ist von der Bindung abhängig; insbesondere die Oxyde zeigen teilweise ein stark verändertes Aussehen.

4. Die jeweiligen Halbwertsbreiten werden bestimmt; sie sind ebenfalls stark von der Bindung abhängig, es treten Änderungen bis zu 40% auf.

5. Bei Eisenoxyd Fe_2O_3 wird festgestellt, daß auch das Intensitätsverhältnis von $L\alpha$ zu $L\beta$ ein anderes ist als bei elementarem Eisen.

6. Die Liniensymmetrie wird diskutiert im Hinblick auf die Elektronentheorie der festen Körper.

Vorliegende Arbeit wurde ausgeführt im Röntgenlaboratorium an der Technischen Hochschule Stuttgart. Herrn Prof. Dr. R. Glocker möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie für sein stetes und förderndes Interesse während der Ausführung derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen. Herrn Prof. Dr. U. Dehlinger und Herrn Dr. habil. H. Kiessig schulde ich ebenfalls Dank für wertvolle Diskussion und Ratschläge. Die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* unterstützte die Arbeit durch Überlassung eines großen Teiles der erforderlichen Apparatur. Zu Dank verpflichtet bin ich auch der *William G. Kerckhoff-Stiftung* zu Bad Nauheim, die mir die Ausführung der Arbeit durch zeitweise Gewährung eines Stipendiums erleichterte.

Literaturnachweis.

- 1) R. Glocker u. M. Renninger, *Naturwissensch.* **20**, 122, 1932. —
- 2) M. Renninger, *ZS. f. Phys.* **78**, 510, 1932. — 3) H. Broili, R. Glocker u. H. Kiessig, ebenda **92**, 27, 1934. — 4) M. Siegbahn u. T. Magnusson, ebenda **96**, 1, 1935. — 5) A. Hautot, *Journ. d. Phys.* **5**, 20, 1934; *Ann. de Phys. Serie XI*, **4**, 1, 1935; *Compt. Rend.* **202**, 2139, 1936. — 6) M. Siegbahn u. T. Magnusson, *ZS. f. Phys.* **87**, 291, 1934; siehe auch M. Siegbahn, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* **16**, 121, 1937. Berlin, Jul. Springer. — 7) R. Thoraes, *Phil. Mag.* **1**, 312, 1926; **2**, 1007, 1926. — 8) J. Shearer, ebenda **20**, 504, 1935. — 9) E. Saur, *ZS. f. Phys.* **103**, 421, 1936. — 10) F. C. Chalklin, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **155**, 366, 1936. — 10a) F. C. Chalklin u. S. P. Hillson, *Phil. Mag.* **24**, 190, 1937. — 11) M. Siegbahn, *Spektroskopie der Röntgenstrahlen*, 2. Aufl. Berlin, Jul. Springer, 1931. — 12) F. Tyrén, *ZS. f. Phys.* **98**, 768, 1936. — 13) G. Wentzel, *Ann. d. Phys.* **66**, 437, 1921. — 14) D. Coster u. H. Knippers, *Physica* **2**, 870, 1935. — 15) W. Ehrenberg u. G. v. Susich, *ZS. f. Phys.* **42**, 823, 1927. — 16) S. K. Allison, *Phys. Rev.* **44**, 63, 1933. — 17) J. A. Bearden u. C. H. Shaw, ebenda **48**, 18, 1935. — 18) H. H. Roseberry u. J. A. Bearden, ebenda **50**, 1104, 1936. — 19) H. Fröhlich, *Elektronentheorie der Metalle*. Berlin, Jul. Springer, 1936. — 20) F. Hund, *Phys. ZS.* **36**, 725, 1936. — 21) J. C. Slater, *Journ. of Appl. Phys.* **8**, 385, 1937, Nr. 6.

Bemerkungen zu einer Arbeit von Bopp über Supraleitung.

Von **F. London** in Paris.

(Eingegangen am 5. Februar 1938.)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift erschienenen Arbeit¹⁾ glaubt Bopp gezeigt zu haben, daß die von H. London und mir entwickelte makroskopische Theorie des Supraleiters²⁾ „entgegen unserer eigenen Auffassung im vollen Einklang mit der Vorstellung der unendlichen Leitfähigkeit stehe“.

Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß nichts gegen die Behauptung einzuwenden ist, daß unsere Theorie mit der Vorstellung unendlicher Leitfähigkeit im Einklang sei, so wie Bopp es versteht, nämlich insofern, als jede Lösung unserer sechs Gleichungen [bzw. der sechs Gleichungen (7) bei Bopp]:

$$\operatorname{rot} A J + \frac{1}{c} B = 0, \quad (1a)$$

$$A J - E \left(\text{eventuell} - \frac{e}{m} A^2 \operatorname{grad} \left(\frac{1}{2} J^2 \right) \right) = 0 \quad (1b)$$

evidentermaßen auch eine Lösung seiner drei Grundgleichungen (6) der unendlichen Leitfähigkeit

$$\frac{e}{m} A \left[J, \operatorname{rot} A J + \frac{1}{c} B \right] = A J - E - \frac{e}{m} A^2 \operatorname{grad} \left(\frac{1}{2} J^2 \right) \quad (2)$$

ist.

Der springende Punkt ist indes gerade das Umgekehrte: Weder die Vorstellung der unendlichen Leitfähigkeit, noch die Bopp'schen Gleichungen (2) sind im Einklang mit der Erfahrung bzw. mit den von uns aufgestellten Gleichungen (1). Auf Grund der Bopp'schen Gleichungen gäbe es im Supraleiter z. B. Stromverteilungen, welche Magnetflüsse

¹⁾ F. Bopp, ZS. f. Phys. **107**, 623, 1937. — ²⁾ F. u. H. London, Physica **2**, 341, 1935; Proc. Roy. Soc. **152**, 24, 1935; **155**, 102, 1936; Zusammenfassung: F. London, Actualités scientifiques et industrielles No. 458, Paris, Hermann & Co., 1937.

im Innern des Supraleiters fixieren und somit dem Befunde des sogenannten Meissner-Effektes widersprechen würden. Bopp sucht diesen Lösungen seiner Gleichungen durch Hinzufügung passender *Anfangsbedingungen* zu entgehen, nämlich durch die Annahme $B = 0$, genauer gesagt: $B + cA \operatorname{rot} J = 0$, zu $t = 0$ (l. c. S. 625 unten bis S. 626). Aber diese Annahme widerspricht den Versuchsbedingungen beim Meissner-Effekt, für welchen die *Anwesenheit* eines Magnetfeldes im Metall ($B \neq 0$, $J = 0$) unmittelbar vor Eintritt der Supraleitfähigkeit gerade wesentlich ist. Der Meissner-Effekt, d. h. das Auftreten von Schirmströmen beim Übergang zur Supraleitfähigkeit in einem konstanten äußeren Magnetfeld, läßt sich offenkundig nicht durch einen klassischen Mechanismus beschreiben, der auf der Lorentz-Kraft beruht, selbst wenn ein Modell mit völlig reibungslos beweglichen Elektronen herangezogen wird.

Demgegenüber schien es uns vielmehr lehrreich, an Hand des Befundes von Meissner zu untersuchen, ob die Gesamtheit der in Wirklichkeit im Supraleiter vorkommenden Stromverteilungen nicht möglicherweise eine *kleine Teilmannigfaltigkeit* aller der Ströme darstellen könnte, welche man auf Grund der Vorstellungen unendlicher Leitfähigkeit hätte annehmen müssen. Die von uns im Zusammenhang hiermit entwickelte makroskopische Theorie zeigt, daß es in der Tat möglich ist, mit einer erheblich kleineren Mannigfaltigkeit von Strömen [eben den durch (1) und nicht den durch (2) zugelassenen Stromverteilungen] den Erscheinungen im wesentlichen gerecht zu werden. Die nach dieser Reduktion noch übrigbleibenden Supraströme lassen sich grundsätzlich bereits durch *einen einzigen Elektronenzustand* darstellen, und diese Tatsache ist von Bedeutung insofern, als durch sie eine der Hauptschwierigkeiten, welche bisher einem Verständnis der Supraleitung entgegenstand, beseitigt wird¹⁾.

Die Annahme der Bopp'schen Vorstellungen würde eine Rückkehr zu diesen alten Schwierigkeiten bedeuten: Die hiernach möglichen Stromverteilungen würden sich nämlich nur durch eine ungeheuer große Zahl dicht beieinander liegender hochentarteter Elektronenzustände darstellen lassen, und es erscheint ganz unmöglich zu verstehen, *warum* die niemals ganz auszuschließende Wechselwirkung mit dem Gitter des Metalls *nicht Übergänge zwischen diesen zahlreichen Elektronenzuständen* und demzufolge eine *Zerstreuung des Stromes* bewirken sollte. Da diese Stromverteilungen außerdem noch zum Teil der Erfahrung widersprechen und daher nachträglich von Bopp doch wieder mit Hilfe seiner „Anfangsbedingung“ beseitigt werden

¹⁾ F. London, Nature **140**, 793, 1937.

müssen, ist nicht recht zu ersehen, welchen Vorteil eigentlich die von Bopp vorgeschlagene Analogie mit der reibungslosen Flüssigkeitsströmung bietet¹⁾.

Paris, Institut Henri Poincaré, 30. Januar 1938.

¹⁾ Was das von Bopp auf Grund dieser zweifelhaften Analogie abgeleitete Zusatzglied $e/m A^2$ grad $(\frac{1}{2} J^2)$ zur Gleichung (1b) betrifft, so dürfte sich für oder gegen seine Realität zur Zeit wohl schwerlich etwas sagen lassen. Jedenfalls würde es als ein Glied *höherer* Ordnung, etwa im Sinne einer Entwicklung nach Potenzen von $A J$, zu betrachten sein ($e/m c A J_{\max} \sim 10^{-6}$). Aber wie Bopp selbst bereits ausgeführt hat, scheinen die mit diesem Zusatzglied verknüpften Felder sich grundsätzlich jeder Beobachtung zu entziehen und man kann daher darauf verzichten, es mitzuführen, wenn auch zuzugeben ist, daß Zusätze dieser Art durchaus im Rahmen der Theorie möglich wären.

Bemerkung
zu der Arbeit von H. Ostertag: „Ein neuer
physikalischer Raum“¹⁾.

Von **P. Jordan** in Rostock.

Die bezeichnete Arbeit ist während eines Ferienaufenthaltes außerhalb des Rostocker Instituts angefertigt worden. Für ihren Inhalt trägt ihr Verfasser die alleinige Verantwortung.

¹⁾ ZS. f. Phys. **108**, 200, 1938.